



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 459 244 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **91108011.7**

(22) Anmeldetag: **17.05.91**

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 261/18, C07D 271/06,
 C07D 263/34, C07D 277/56,
 C07D 413/12, C07D 417/12,
 A01N 43/76, A01N 43/74,
 A01N 43/78, A01N 43/82**

(30) Priorität: **30.05.90 DE 4017338**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Wolf, Hilmar, Dr.**

Zum Bräuhaus 14

W-4018 Langenfeld(DE)

Erfinder: **Kirsten, Rolf, Dr.**

Carl-Langhans-Strasse 27

W-4019 Monheim(DE)

Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**

Grünstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**

August-Kierspel-Strasse 145

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

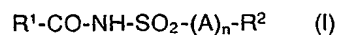
Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**

Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(54) **Sulfonylierte Carbonsäureamide.**

(57) Die Erfindung betrifft sulfonylierte Carbonsäureamide der allgemeinen Formel (I)



in welcher

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,

R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest steht, welcher 1 oder 2 Stickstoffatome und zusätzlich ein Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält und welcher gegebenenfalls durch Halogen oder durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiert ist, und

R² für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I),

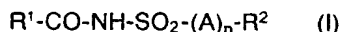
wobei das bekannte 2-Dimethylamino-N-(4-methyl-phenylsulfonyl)-5-thiazolcarboxamid ausgenommen ist, Verfahren zu deren Herstellung und ihre herbizide Verwendung.

EP 0 459 244 A1

Die Erfindung betrifft neue sulfonylierte Carbonsäureamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

2-Dimethylamino-N-(4-methyl-phenylsulfonyl)-5-thiazolcarboxamid ist bereits als Beispiel für sulfonylierte Carbonsäureamide aus der Literatur bekannt (vgl. J. Org. Chem. 46 (1981), 2790 - 2793). Über die biologischen Eigenschaften dieser Verbindung ist jedoch nichts bekanntgeworden.

Es wurden nun die neuen sulfonylierten Carbonsäureamide der allgemeinen Formel (I)



in welcher

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,

R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest steht, welcher 1 oder 2 Stickstoffatome und zusätzlich ein Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält und welcher gegebenenfalls durch Halogen oder durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiert ist, und

R² für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden,

wobei das bekannte 2-Dimethylamino-N-(4-methyl-phenylsulfonyl)-5-thiazolcarboxamid ausgenommen ist.

Man erhält die neuen sulfonylierten Carbonsäureamide der Formel (I), wenn man

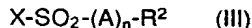
(a) Carbonsäureamide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Sulfonylierungsmitteln der allgemeinen Formel (III)



in welcher

n, A und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

X für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder wenn man

(b) Carbonsäuren der allgemeinen Formel (IV)

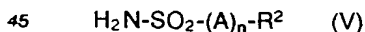


in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

oder reaktionsfähige Derivate der Carbonsäuren der Formel (IV)

mit Aminosulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

n, A und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

oder mit reaktionsfähigen Derivaten der Verbindungen der Formel (V)

gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die nach Verfahren (a) oder (b) erhaltenen Produkte nach üblichen Methoden in Salze überführt.

Die neuen sulfonylierten Carbonsäureamide der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

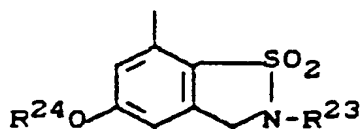
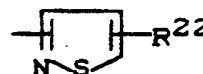
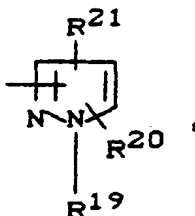
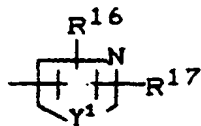
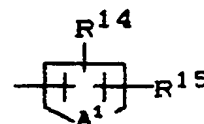
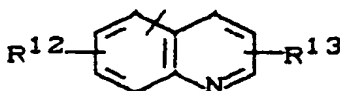
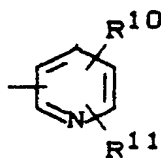
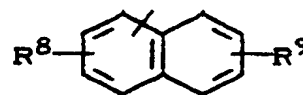
Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise sulfonylierte Carbonsäureamide der Formel (I), in welcher

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

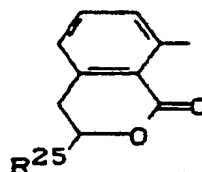
A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,

R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest aus der Reihe Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl,

Isothiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl steht, welcher gegebenenfalls einfach oder mehrfach, insbesondere einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen oder durch gegebenenfalls halogen-substituiertes C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino substituiert ist, und für den Rest

R²

oder

R³ und R⁴

steht, wobei

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Carboxy oder C₁-C₆-Alkyl stehen, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Formyloxy, C₁-C₄-Alkyl-carboxyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carboxyloxy, C₁-C₄-Alkylamino-carboxyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist, weiterhin R³ und R⁴ unabhängig voneinander für C₂-C₆-Alkenyl stehen, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist, ferner R³ und R⁴ unabhängig voneinander für C₂-C₆-Alkynyl, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist; für C₁-C₄-Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist; für C₁-C₄-Alkylthio, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist; für C₃-C₆-Alkenyloxy, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist, für C₂-C₆-Alkenylthio, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist; C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkinylthio oder für den Rest -S(O)_p-R⁵ stehen,

R³ und R⁴

weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbo-

		nylamino, C ₁ -C ₄ -Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino-carbonyl-amino, oder für den Rest -CO-R ⁶ stehen, R ³ und R ⁴ weiterhin für C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyloxy, Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest -CH=N-R ⁷ stehen, wobei
	p	für die Zahlen 1 oder 2 steht und
5	R ⁵	für C ₁ -C ₄ -Alkyl steht, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl substituiert ist oder R ⁵ für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₁ -C ₄ -alkylamino oder Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino steht,
10	R ⁶	für C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist; C ₃ -C ₆ -Cycloalkoxy, C ₃ -C ₆ -Alkenyloxy, C ₁ -C ₄ -Alkylthio, Amino, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, C ₁ -C ₄ -Alkoxyamino, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₁ -C ₄ -alkyl-amino oder Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino steht, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind und
15	R ⁷	für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₃ -C ₆ -Alkenyl oder C ₃ -C ₆ -Alkinyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₃ -C ₆ -Alkenyloxy, C ₃ -C ₆ -Alkinyloxy oder Benzylloxy, R ⁷ weiterhin für
20		Amino, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino, Phenylamino, C ₁ -C ₄ -Alkyl-carbonyl-amino, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonylamino, C ₁ -C ₄ -Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht,
25	R ⁸ und R ⁹	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; oder für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist, stehen;
30	R ¹⁰ und R ¹¹	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₂ -C ₄ -Alkenyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist, für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind; sowie für Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-aminosulfonyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl, Dimethylaminocarbonyl oder Dioxolanyl stehen;
35	R ¹² und R ¹³	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind; oder für Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-aminosulfonyl stehen;
40	R ¹⁴ und R ¹⁵	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C ₁ -C ₄ -Alkoxy und/oder C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind, Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-aminosulfonyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl stehen, und
45	A ¹	für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Z ¹ steht, wobei
	Z ¹	für Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist; für C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl steht, wobei Phenyl gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylcarbonyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl oder Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino-carbonyl steht;
50	R ¹⁶ und R ¹⁷	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy stehen,
	Y ¹	für Schwefel oder die Gruppierung N-R ¹⁸ steht, wobei
	R ¹⁸	für Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl steht;
	R ¹⁹	für Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, Phenyl oder (Iso)Chinolinyl steht,
55	R ²⁰	für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für Dioxolanyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl steht,
	R ²¹	für Wasserstoff, Halogen oder C ₁ -C ₄ -Alkyl steht;

R²² für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht;
 R²³ für C₁-C₄-Alkyl steht,
 R²⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht und
 R²⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

5 ausgenommen die Verbindung 2-(Dimethylamino)-N-[(4-methyl-phenyl)sulfonyl]-5-thiazolcarboxamid.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

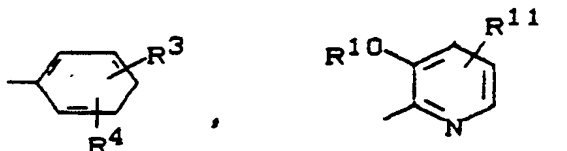
n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,

10 R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest aus der Reihe Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl steht, welcher gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino und/oder Dimethylamino substituiert ist, und

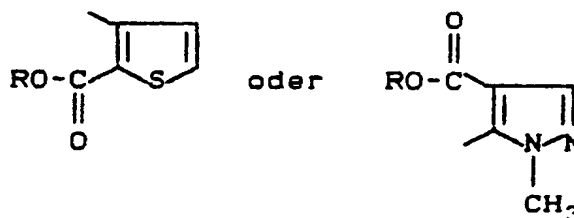
R² für den Rest

20



25

30



35

steht, worin

40 R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carboxy, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Chlor-ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl steht und

R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy steht;

R¹⁰ für Dimethylaminocarbonyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl steht,

R¹¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und

45 R für Methyl oder Ethyl steht,

ausgenommen die Verbindung 2-(Dimethylamino)-N-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-5-thiazolcarboxamid.

n steht insbesondere für die Zahl 0. Falls n für die Zahl 1 steht, steht A insbesondere für CH₂.

R² steht insbesondere für

50



55

wobei R³ und R⁴ vorzugsweise in ortho-Position stehen.

R⁴ steht insbesondere für Wasserstoff.

Die Erfindung betrifft weiter vorzugsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen, wie z.B.

Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, -hydrid, -amid oder -carbonat, Natrium- oder Kalium-C₁-C₄-alkanolaten, Ammoniak, C₁-C₄-Alkylaminen, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminen oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-aminen.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

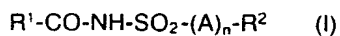


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

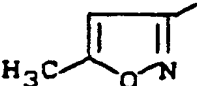
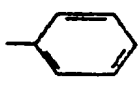
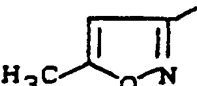
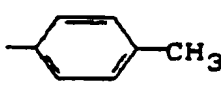
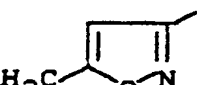
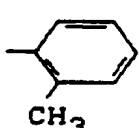
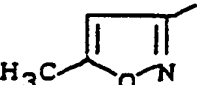
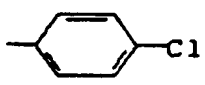
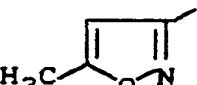
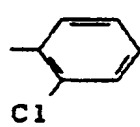
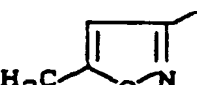
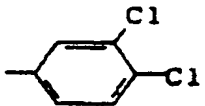
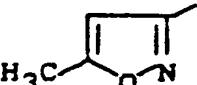
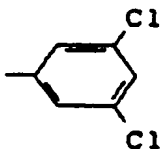
R^1	A	n	R^2
	-	0	
	-	0	
	-	0	
	-	0	
	-	0	
	-	0	
	-	0	

Tabelle 1 - Fortsetzung

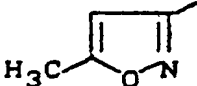
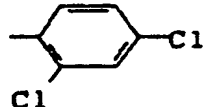
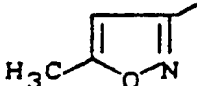
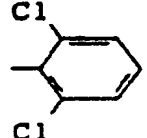
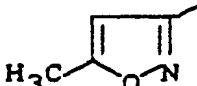

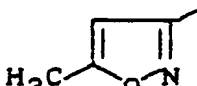
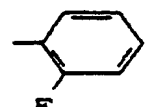
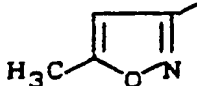
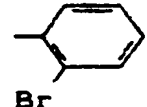
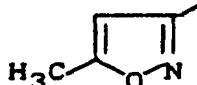
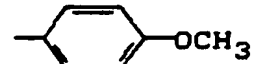
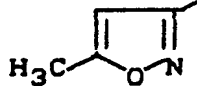

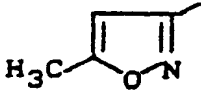
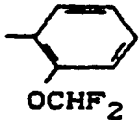
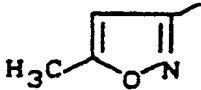
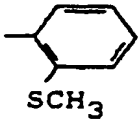
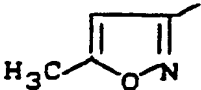
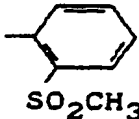
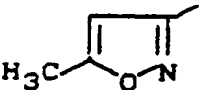
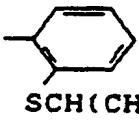
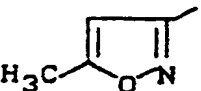
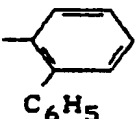
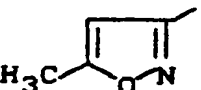

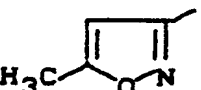
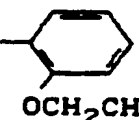
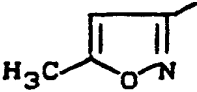
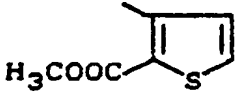
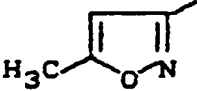
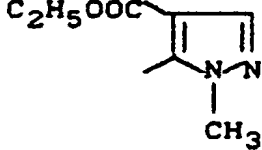
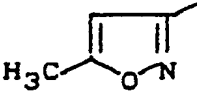
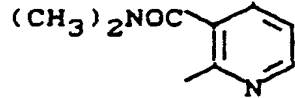
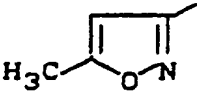
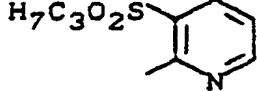
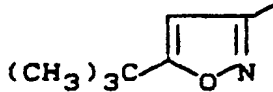
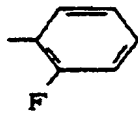
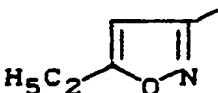
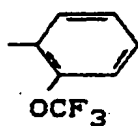
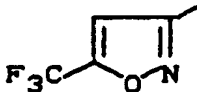
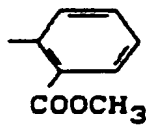
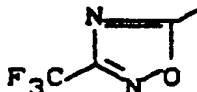
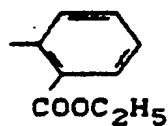
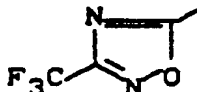
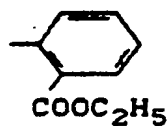
5	R ¹	A	n	R ²
10		-	0	
15		-	0	
20		-	0	
25		-	0	
30		-	0	
35		-	0	
40		-	0	
45				
50				
55				

Tabelle 1 - F r t s t z u n g

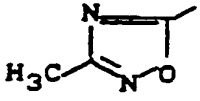
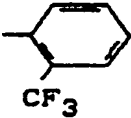
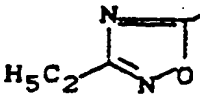
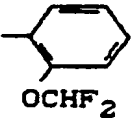
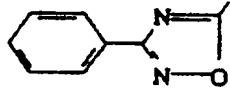
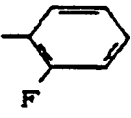
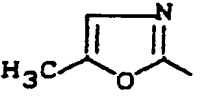
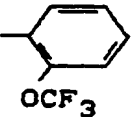
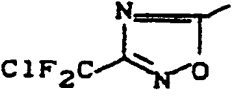
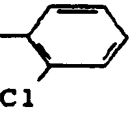
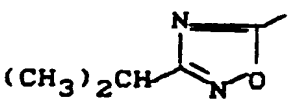
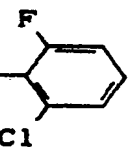
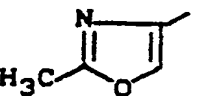
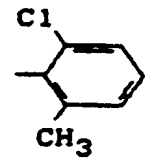
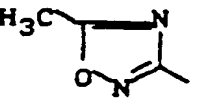
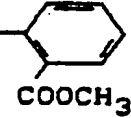
5	R ¹	A	n	R ²
10		-	0	
15		-	0	
20		-	0	
25		-	0	
30		-	0	
35		-	0	
40		-	0	
45				
50				
55				

Tab 11 1 - Forts tzung

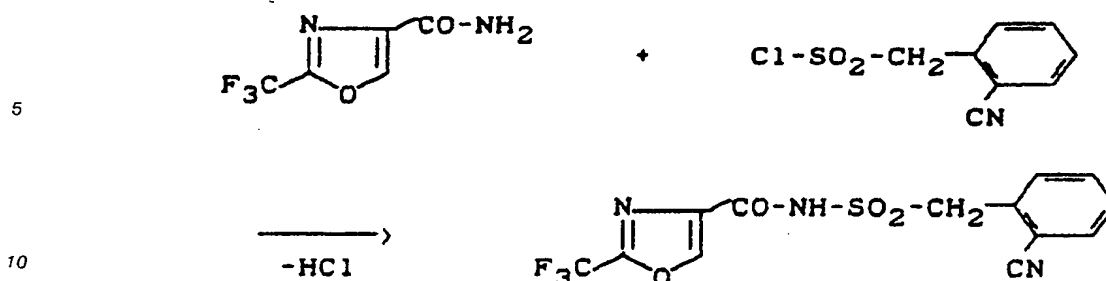
5	R ¹	A	n	R ²
10		-	0	
15		-	0	
20		-	0	
25		-	0	
30		-	0	
35		-	0	
40		-	0	
45		-	0	
50		-	0	

55

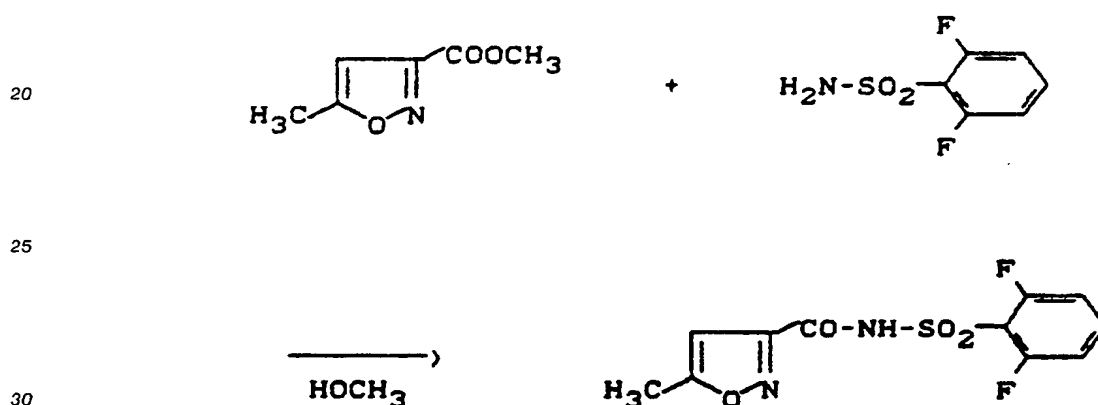
Tabelle 1 - Fortsetzung

5	R ¹	A	n	R ²
10		-	0	
15		-	0	
20		-	0	
25		-	0	
30		-	0	
35		-	0	
40		-	0	
45		CH ₂	1	

Verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) beispielsweise 2-Trifluormethyl-oxazol-4-carbonsäureamid und 2-Cyano-phenylmethansulfonsäurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) beispielsweise 5-Methyl-isoxazol-3-carbonsäuremethylester und 2,6-Difluor-benzol-sulfonamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Carbonsäureamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

35 In Formel (II) hat R¹ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹ angegeben wurde.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) seien genannt:

5-Methyl-, 5-Ethyl-, 5-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sec-Butyl- und 5-tert-Butyl-isoxazol-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl-, 2-Butyl-, 2-Isobutyl-, 2-sec-Butyl- und 2-tert-Butyl-oxazol-4-carbonsäureamid, 5-Methyl-, 5-Ethyl-, 5-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sec-Butyl- und 5-tert-Butyl-1,2,4-oxadiazol-3-carbonsäureamid, 2-Chlor-, 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl-, 2-Butyl-, 2-Isobutyl-, 2-sec-Butyl-, 2-tert-Butyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Propoxy- und 2-Isopropoxy-thiazol-5-carbonsäureamid, 2,4-Dichlor-thiazol-5-carbonsäureamid, 2-Methyl-4-chlor-thiazol-5-carbonsäureamid, 2-Methoxy-4-chlor-thiazol-5-carbonsäureamid, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-Butyl-, 4-Isobutyl-, 4-sec-Butyl- und 4-tert-Butyl-thiazol-2-carbonsäureamid, 5-Methyl-, 5-Ethyl-, 5-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sec-Butyl- und 5-tert-Butyl-thiazol-2-carbonsäureamid.

Die Carbonsäureamide der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. RO-P 67530 zit. in Chem. Abstracts 95, 7258k; Helv. Chim. Acta 27 (1944), 1437 - 1438; Chem. Ber. 73 (1940), 1240 - 1252; J. Prakt. Chem. 314 (1972), 447 - 454).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe benötigten Sulfonylierungsmittel sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

55 In Formel (III) haben n, A und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für n, A und R² angegeben wurden und

X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (III) seien genannt:

Benzolsulfonsäurechlorid, 2-Chlor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 2,5-Dichlor-, 2-Fluor-, 4-Fluor-, 2-Brom-, 4-Brom-, 2-Cyano-, 2-Nitro-, 4-Nitro-, 2-Methyl-, 4-Methyl-, 2-Chlormethyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Methoxy-, 4-Methoxy-, 2-Methylthio-, 2-Trifluormethylthio-, 2-Difluormethylthio-, 2-Cyclopropyloxycarbonyl-, 2-Phenoxy-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-(2-Chlorethoxy)-, 2-Methylthiomethyl-, 2-Dimethylaminosulfonyl-, 2-Phenyl-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Dimethylamino-carbonyl- und 2-Diethylaminocarbonyl-benzolsulfonsäurechlorid sowie (2-Chlor-phenyl)-, (2-Cyano-phenyl)-, (2-Methoxycarbonyl-phenyl)- und (2-Trifluormethoxy-phenyl)-methansulfonsäurechlorid, 2-Chlor-6-methyl-benzolsulfonsäurechlorid und 2,6-Dichlor-benzolsulfonsäurechlorid.

Die Sulfonylierungsmittel der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Org. Chem. 33 (1968), 2104; J. Org. Chem. 25 (1960), 1824; DE-AS 2 308 262; EP-OS 23 140, 23 141, 23 422, 35 893, 48 143, 51 466, 64 322, 70 041, 44 808 und 44 809; US-PS 2 929 820, 4 282 242; 4 348 220 und 4 372 778 sowie Angew. Chem. 93 (1981), 151).

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid und Pyridin.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z. B. Calciumhydroxid, Alkalimetallhydride wie z. B. Natrium- und Kaliumhydrid, Erdalkalimetallhydride wie z. B. Calciumhydrid, Alkalicarbonat und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert.-butylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, Picolin, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und +80 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) worden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäuren sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

In Formel (IV) hat R¹ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹ angegeben wurde.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (IV) seien genannt:

5-Methyl-, 5-Ethyl-, 5-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sec-Butyl- und 5-tert-Butyl-isoxazol-3-carbonsäure, 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl-, 2-Butyl-, 2-Isobutyl-, 2-sec-Butyl- und 2-tert-Butyl-oxazol-4-carbonsäure, 5-Methyl-, 5-Ethyl-, 5-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sec-Butyl- und 5-tert-Butyl-1,2,4-oxadiazol-3-carbonsäure, 2-Chlor-, 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl-, 2-Butyl-, 2-Isobutyl-, 2-sec-Butyl-, 2-tert-Butyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Methoxy-, 2-Ethoxy-, 2-Propoxy-, und 2-Isopropoxy-thiazol-5-carbonsäure, 2,4-Dichlor-thiazol-5-carbonsäure, 2-Methyl-4-chlor-thiazol-5-carbonsäure, 2-Methoxy-4-chlor-thiazol-5-carbonsäure, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-Butyl-, 4-Isobutyl-, 4-sec-Butyl- und 4-tert-Butyl-thiazol-2-carbonsäure, 5-Methyl-, 5-Ethyl-, 5-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sec-Butyl- und 5-tert-Butyl-thiazol-2-carbonsäure.

Die Carbonsäuren der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. GB-P 1245517; DE-OS 2940189; DE-OS 3013908; Helv. Chim. Acta 27 (1944), 1437-1438; Chem. Ber. 73 (1940), 1240-1252; J. Chem. Soc. 1946, 87-91; loc. cit. 1947, 96-102; Helv. Chim.

Acta 29 (1946), 1957-1959; J. Prakt. Chem. 314 (1972), 447-454; Chem. Ber. 94 (1961), 757-761).

Anstatt der Carbonsäuren der Formel (IV) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) gegebenenfalls die davon abgeleiteten Carbonsäurechloride oder davon abgeleitete Alkylester (vorzugsweise Methylester oder Ethylester), Aralkylester (vorzugsweise Benzylester) oder Arylester (vorzugsweise Phenylester, in der Phenylgruppe gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Chlor, Fluor, Brom und/oder Methyl substituiert) als Ausgangsstoffe ("reaktionsfähige Derivate") eingesetzt.

Man erhält die Carbonsäurechloride aus den entsprechenden Carbonsäuren nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Umsetzung mit üblichen "Chlorierungsmitteln" wie z.B. Phosgen, Oxalylchlorid oder Thionylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln, wie z.B. Pyridin, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Chloroform oder Tetrachlormethan, bei Temperaturen zwischen 0° C und 100° C.

Die entsprechenden Ester der Formel (IV) können aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden und geeigneten Alkoholen oder Phenolen nach üblichen Methoden, im allgemeinen durch Umsetzung in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Triethylamin oder Pyridin, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Acetonitril, bei Temperaturen zwischen 0° C und 100° C erhalten werden.

Man kann die genannten Ester jedoch auch direkt aus den Carbonsäuren der Formel (IV) in Gegenwart von Kondensationshilfsmitteln, wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid, gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln, wie z.B. 4-Dimethylamino-pyridin, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid oder Chloroform, bei Temperaturen zwischen 0° C und 100° C erhalten.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe benötigten Aminosulfonylverbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert.

In Formel (V) haben n, A und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für n, A und R² angegeben wurden.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (V) seien genannt:

Benzolsulfonsäureamid, 2-Chlor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 2,5-Dichlor-, 2-Fluor-, 4-Fluor-, 2-Brom-, 4-Brom-, 2-Cyano-, 2-Nitro-, 4-Nitro-, 2-Methyl-, 4-Methyl-, 2-Chlormethyl-, 2-Trifluormethyl-, 2-Methoxy-, 4-Methoxy-, 2-Methylthio-, 2-Trifluormethylthio-, 2-Difluormethylthio-, 2-Cyclopropyloxycarbonyl-, 2-Phenoxy-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-(2-Chlorethoxy)-, 2-Methylthiomethyl-, 2-Dimethylaminosulfonyl-, 2-Phenyl-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Dimethylaminocarbonyl- und 2-Diethylaminocarbonyl-benzolsulfonsäureamid sowie (2-Chlor-phenyl)-, (2-Cyano-phenyl)-, (2-Methoxycarbonyl-phenyl)- und (2-Trifluormethoxy-phenyl)-methansulfonsäureamid, 2-Chlor-6-methyl-benzolsulfonsäurechlorid und 2,6-Dichlor-benzolsulfonsäureamid.

Die Aminosulfonylverbindungen der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Org. Chem. 33 (1968), 2104; J. Org. Chem. 25 (1960), 1824; DE-AS 2 308 262; EP-A 23 140, 23 141, 23 422, 35 893, 48 143, 51 466, 64 322, 70 041, 44 808 und 44 809; US-P 2 929 820, 4 282 242; 4 348 220 und 4 372 778 sowie Angew. Chem. 93 (1981), 151).

Anstatt der Aminosulfonylverbindungen der Formel (V) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) gegebenenfalls die davon abgeleiteten Sulfonylisocyanate ("reaktionsfähige Derivate") als Ausgangsstoffe eingesetzt. Diese Verbindungen sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Org. Chem. 31 (1966), 2658-2661; EP-A 7687; EP-A 46626; EP-A 21641; EP-A 23140; EP-A 23141; EP-A 70041; EP-A 23422, EP-A 64322; EP-A 34431; EP-A 35893; EP-A 51466, EP-A 44808; EP-A 173312; DE-OS 3132944; EP-A 87780; EP-A 271780).

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Es kommen hierbei vorzugsweise die gleichen Verdünnungsmittel in Betracht, die oben für das erfindungsgemäße Verfahren (a) angegeben sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Geeignete Reaktionshilfsmittel sind hierbei Verbindungen, mit denen Carbonsäuren in reaktionsfähige Intermediate überführt werden, die dann in situ mit nucleophilen Verbindungen, wie beispielsweise den Sulfonsäureamiden der Formel (V) zu entsprechenden Carbonsäurederivaten umgesetzt werden. Als Beispiele für derartige Reaktionshilfsmittel seien Carbonyldiimidazol und 2-Chlor-1-methyl-pyridiniumiodid genannt.

Für die Umsetzung der Carbonsäurechloride und Ester gemäß Formel (IV) mit Aminosulfonylverbindungen der Formel (V) sind auch Säureakzeptoren, wie sie oben für das erfindungsgemäße Verfahren (a) angegeben sind, als Reaktionshilfsmittel geeignet.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0° C und 150° C,

vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 100 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Wasser, Methanol, Ethanol, Methylenchlorid oder Aceton, und Zugabe einer geeigneten Säure bzw. Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind, Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:
Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sessbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen, wie z.B. in Mais und Weizen, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen infrage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, infrage; ferner auch 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D); 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB); 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (2,4-DP); Chloressigsäure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid (ALACHLOR); 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (ATRAZIN); 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat (BIFENOX); 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL); 2-Chlor-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-benzolsulfonamid (CHLORSULFURON); N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff (CHLORTOLURON); 2-Chlor-4-ethylamino-6-(3-cyanopropylamino)-1,3,5-triazin (CYANAZIN); 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (DICLOFOP); 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN); 2-[4-[(6-Chlor-2-benzoxazolyl)-oxy]-phenoxy]-propionsäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (FENOXAPROP); [(4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)-oxy]-essigsäure bzw. deren 1-Methylheptylester (FLUROXYPPYR); N-Phosphonomethyl-glycin (GLYPHOSATE); Methyl-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4(5)-methylbenzoat (IMAZAMETHABENZ); 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL); N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff (ISOPROTURON); (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure (MCPA); (4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (MCPPE); 2-Ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracetanilid (METOLACHLOR); 2-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-benzoesäure oder deren Methylester (METSULFURON); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); 0-(6-Chlor-3-phenyl-pyridazin-4-yl)-S-octyl-thiocarbonat (PYRIDATE); 4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin (TERBUTRYNE); 3-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäure-methylester (THIAMETURON); N,N-Diisopropyl-S-(2,3,3-trichlorallyl)-thiolcarbammat (TRIALATE). Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

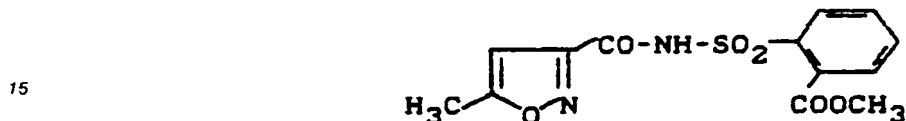
Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

5 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

10 Beispiel 1



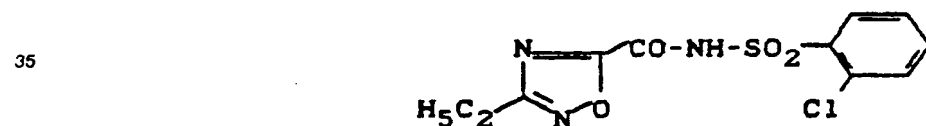
20 (Verfahren (a))

2,52 g (0,02 Mol) 5-Methyl-isoxazol-3-carboxamid werden in 50 ml 1,4-Dioxan gelöst und nach Zugabe von 3,4 g (0,06 Mol) gepulvertem Kaliumhydroxid 30 Minuten bei 80 ° C gerührt. Die Mischung wird abgekühlt, bei Raumtemperatur (20 ° C) mit 5,7 g (0,022 Mol) 2-Chlorsulfonylbenzoesäuremethylester
25 versetzt und anschließend 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat fällt beim Ansäuern mit Salzsäure das Produkt aus, das auf einer Nutsche gesammelt und auf Ton getrocknet wird.

Man erhält 1,8 g (27% der Theorie) N-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid vom Schmelzpunkt 101 ° C.

30

Beispiel 2



40

(Verfahren (b))

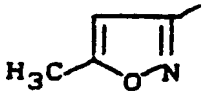
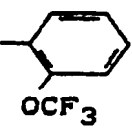
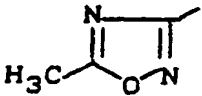
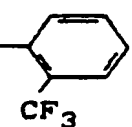
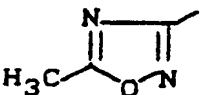
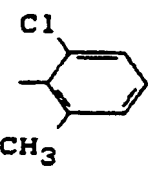
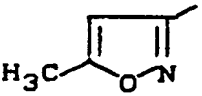
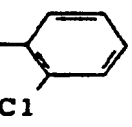
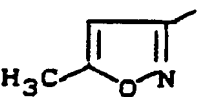
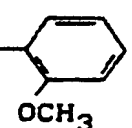
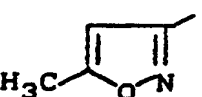
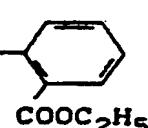
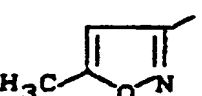
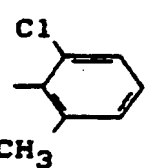
3,8 g (0,02 Mol) 2-Chlorbenzolsulfonsäureamid werden in das Natriumsalz überführt, indem man es in 100 ml Methanol löst, 1,1 g (0,02 Mol) Natriummethanolat zufügt, 10 Minuten nachrührt und zur Trockene
45 eindampft. Das Natriumsalz wird in 100 ml Acetonitril mit 3,4 g (0,02 Mol) 3-Ethyl-1,2,4-oxadiazol-5-carbonsäureethylester 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit 100 ml 10%iger Kaliumcarbonatlösung verrührt, abgesaugt, mit 1N-Salzsäure und Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Man erhält 4,6 g (73% der Theorie) N-(2-(Chlorphenylsulfonyl)-3-ethyl-1,2,4-oxadiazol-5-carbonsäureamid vom Schmelzpunkt 142 ° C.

Analog den Beispielen 1 oder 2 und entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

55 $R^1\text{-CO-NH-SO}_2\text{-(A)}_n\text{-R}^2$ (I)

Tab. 11 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.- Nr.	R ¹	A	n	R ²	Schmelz- punkt (°C)
3		-	0		110
4		-	0		
5		-	0		
6		-	0		185
7		-	0		167
8		-	0		145
9		-	0		

Tab lle 2 - Fortsetzung

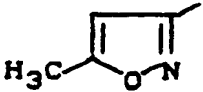
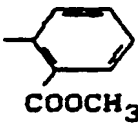
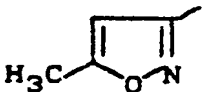
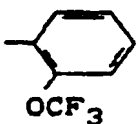
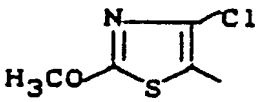
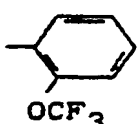
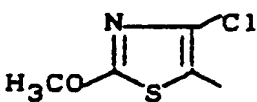
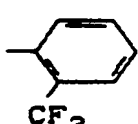
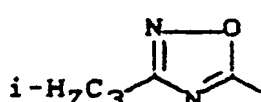
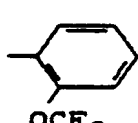
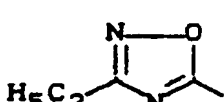
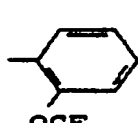
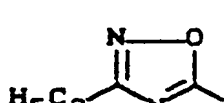
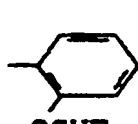
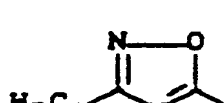
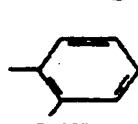
Bsp.- Nr.	R ¹	A	n	R ²	Schm lz- punkt (°C)
10		CH ₂	1		120
11		CH ₂	1		115
12		-	0		
13		-	0		
14		-	0		112
15		-	0		107
16		-	0		80
17		-	0		196

Tabelle 2 - Fortsetzung

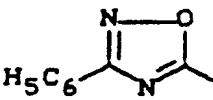
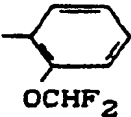
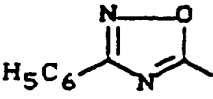
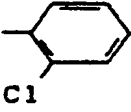
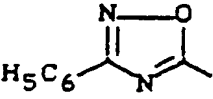
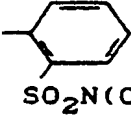
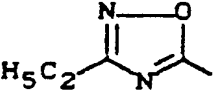
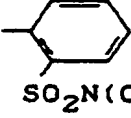
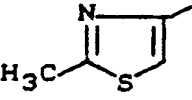
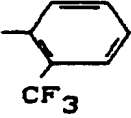
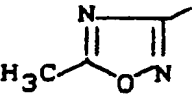
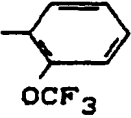
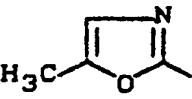
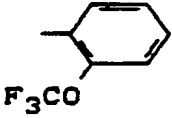
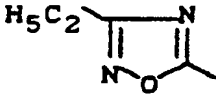
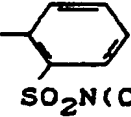
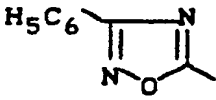
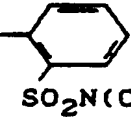
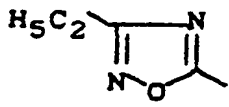
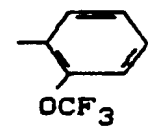
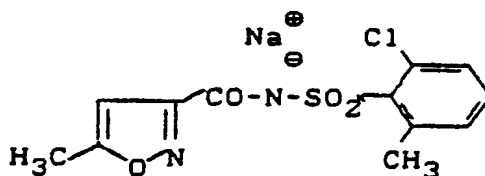
Bsp.- Nr.	R ¹	A	n	R ²	Schmelz- punkt (°C)
18		-	0		148
19		-	0		175
20		-	0		197
21		-	0		147
22		-	0		
23		-	0		
24		-	0		147
25		-	0		147
26		-	0		197

Tabelle 2 - Fortsetzung

Bsp.- Nr.	R ¹	A	n	R ²	Schmelz- punkt (°C)
27		CH ₂	1		118

Beispiel 28

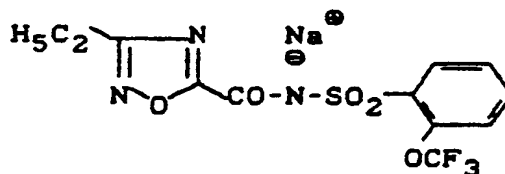
Das Natriumsalz der als Beispiel 9 aufgeführten Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



3,0 g (9,5 mMol) N-(2-Chlor-6-methyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst; dann werden 0,4 g (9,5 mMol) Natriumhydroxid (Pulver) dazugegeben und das Gemisch wird 12 Stunden bei 20° C gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird durch Absaugen isoliert.

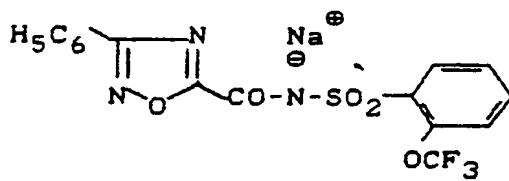
Man erhält 2,5 g (77% der Theorie) N-(2-Chlor-6-methylphenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid-Natriumsalz vom Schmelzpunkt 270° C (Zersetzung).

Beispiele für weitere, analog erhältliche Salze sind nachstehend aufgeführt.

Beispiel 29

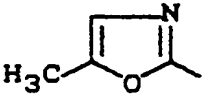
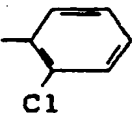
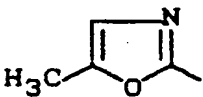
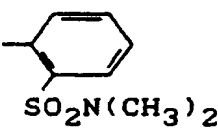
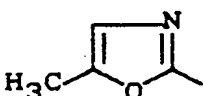
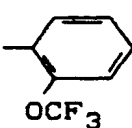
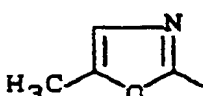
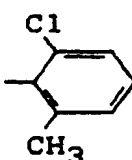
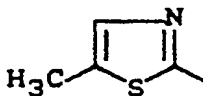
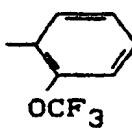
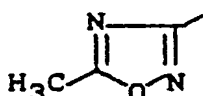
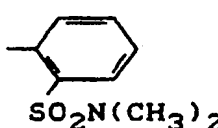
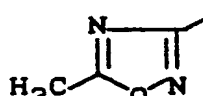
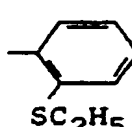
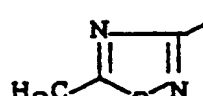
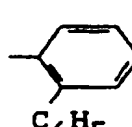
N-(2-Trifluormethoxy-phenylsulfonyl)-3-ethyl-1,2,4-oxadiazol-5-carboxamid-Natriumsalz; Schmelzpunkt: 228° C.

Beispiel 30



N-(2-Trifluormethoxy-phenylsulfonyl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-carboxamid-Natriumsalz; Schmelzpunkt: 275 ° C.

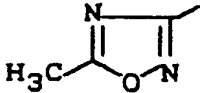
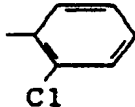
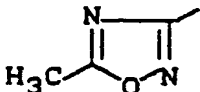
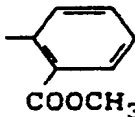
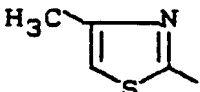
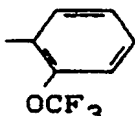
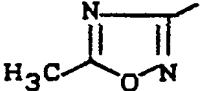
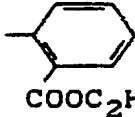
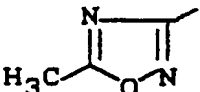
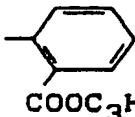
Tab lle 2 - Fortsetzung

5	Bsp.- Nr.	R ¹	A	n	R ²	Schmelz- punkt (°C)
10	31		-	0		145
15	32		-	0		200
20	33		CH ₂	1		110
25	34		-	0		173
30	35		CH ₂	1		125
35	36		-	0		159
40	37		-	0		123
45	38		-	0		227

50

55

Tabelle 2 - Fortsetzung

Bsp.- Nr.	R ¹	A	n	R ²	Schmelz- punkt (°C)
39		-	0		156
40		-	0		121
41		-	0		298
42		-	0		129
43		-	0		78

AnwendungsbeispieleBeispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Eine sehr gute herbizide Wirksamkeit bei guter Verträglichkeit mit den Nutzpflanzen zeigt in diesem Test die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1.

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der
10 Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

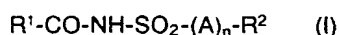
0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

15 Eine sehr gute herbizide Wirkung bei ausgezeichneter Nutzpflanzenselektivität zeigt in diesem Test die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1.

Patentansprüche

20 1. Sulfonylierte Carbonsäureamide der Formel (I)



in welcher

25 n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,

R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest steht, welcher 1 oder 2 Stickstoffatome und zusätzlich ein Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält und welcher gegebenenfalls durch Halogen oder durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl,
30 Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiert ist, und

R² für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I),

wobei 2-Dimethylamino-N-(4-methyl-phenylsulfonyl)-5-thiazolcarboxamid ausgenommen ist.

35

2. Sulfonylierte Carbonsäureamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

n für die Zahlen 0 oder 1 steht,

A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,

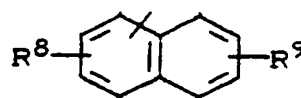
R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest aus der Reihe Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxadiazolyl, oder Thiadiazolyl steht, welcher gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino substituiert ist, und
40

45 R² für den Rest

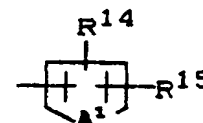
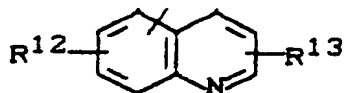
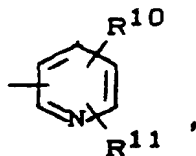
50

55

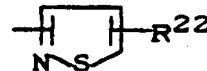
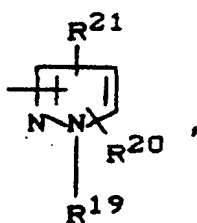
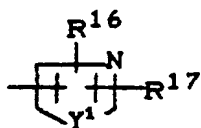
5



10

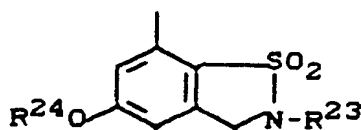


15

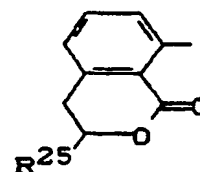


20

25



oder



30

35

R³ und R⁴

steht, wobei

40

45

50

55

R³ und R⁴

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Carboxy oder C₁-C₆-Alkyl stehen, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino-carbonyl, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Formyloxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist, weiterhin R³ und R⁴ unabhängig voneinander für C₂-C₆-Alkenyl stehen, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist, ferner R³ und R⁴ unabhängig voneinander für C₂-C₆-Alkynyl, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist; für C₁-C₄-Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist; für C₁-C₄-Alkylthio, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist; für C₃-C₆-Alkenyloxy, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist, für C₂-C₆-Alkenylthio, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist; C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkynylthio oder für den Rest -S(O)_p-R⁵ stehen, weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonylamino, oder für den Rest -CO-R⁶ stehen, R³ und R⁴ weiterhin für C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest -CH=N-R⁷ stehen,

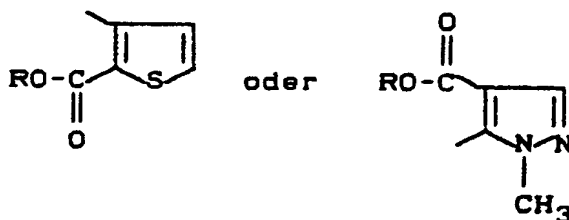
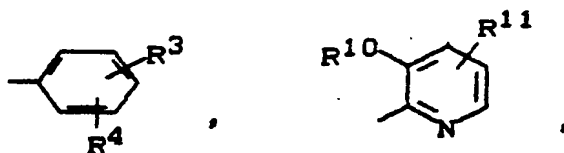
		wobei
	p	für die Zahlen 1 oder 2 steht und
	R ⁵	für C ₁ -C ₄ -Alkyl steht, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl substituiert ist oder R ⁵ für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₁ -C ₄ -alkylamino oder Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino steht,
5	R ⁶	für C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist; C ₃ -C ₆ -Cycloalkoxy, C ₃ -C ₆ -Alkenyloxy, C ₁ -C ₄ -Alkylthio, Amino, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, C ₁ -C ₄ -Alkoxyamino, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₁ -C ₄ -alkyl-amino oder Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino steht, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind und
10	R ⁷	für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₃ -C ₆ -Alkenyl oder C ₃ -C ₆ -Alkinyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₃ -C ₆ -Alkenyloxy, C ₃ -C ₆ -Alkinyloxy oder Benzyloxy, R ⁷ weiterhin für Amino, C ₁ -C ₄ -Alkylamino, Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino, Phenylamino, C ₁ -C ₄ -Alkyl-carbonyl-amino, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonylamino, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht,
15	R ⁸ und R ⁹	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; oder für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist, stehen;
20	R ¹⁰ und R ¹¹	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₂ -C ₄ -Alkenyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist, für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind; sowie für Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-aminosulfonyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl, Dimethylamino-carbonyl oder Dioxolanyl stehen;
25	R ¹² und R ¹³	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind; oder für Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-aminosulfonyl stehen;
30	R ¹⁴ und R ¹⁵	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C ₁ -C ₄ -Alkoxy und/oder C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkylsulfinyl oder C ₁ -C ₄ -Alkylsulfonyl, welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind, Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino-sulfonyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl stehen, und
35	A ¹	für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Z ¹ steht, wobei
40	Z ¹	für Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist; für C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl steht, wobei Phenyl gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkylcarbonyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl oder Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-aminocarbonyl steht;
45	R ¹⁶ und R ¹⁷	gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy stehen,
50	Y ¹	für Schwefel oder die Gruppierung N-R ¹⁸ steht, wobei
55	R ¹⁸	für Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl steht;
	R ¹⁹	für Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, Phenyl oder (Iso)Chinolinyl steht,
	R ²⁰	für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder C ₁ -C ₄ -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für C ₁ -C ₄ -Alkoxy, welches gegebenen-

falls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist; für Dioxolanyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht,
 R²¹ für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht;
 R²² für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht;
 R²³ für C₁-C₄-Alkyl steht,
 R²⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht und
 R²⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,
 sowie Salze von Verbindungen der Formel (I),

ausgenommen die Verbindung 2-(Dimethylamino)-N-[(4-methyl-phenyl)sulfonyl]-5-thiazolcarboxamid.

3. Sulfonylierte Carbonsäureamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- n für die Zahlen 0 oder 1 steht,
 A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,
 R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest aus der Reihe Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl steht, welcher gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino und/oder Dimethylamino substituiert ist, und
 R² für den Rest

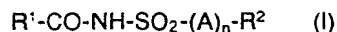


- steht, worin
 R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carboxy, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Chlor-ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl steht und
 R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy steht;
 R¹⁰ für Dimethylaminocarbonyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl steht,
 R¹¹ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und
 R für Methyl oder Ethyl steht,
 sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen,

ausgenommen die Verbindung 2-(Dimethylamino)-N-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-5-thiazolcarboxamid.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 mit Basen, wie Natrium-Kalium- oder Calciumhydroxid, -hydrid, -amid oder -carbonat, Natrium- oder Kalium-C₁-C₄-alkanolaten, Ammoniak, C₁-C₄-Alkylaminen, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminen oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-aminen.

5. Verfahren zur Herstellung von sulfonylierten Carbonsäureamiden der Formel (I)



in welcher

- 10 n für die Zahlen 0 oder 1 steht,
 A für Sauerstoff, Imino (NH) oder Methylen (CH₂) steht,
 R¹ für einen fünfgliedrigen Heteroarylrest steht, welcher 1 oder 2 Stickstoffatome und zusätzlich ein Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält und welcher gegebenenfalls durch Halogen oder durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl,
 15 Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiert ist, und
 R² für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht,
 sowie Salze von Verbindungen der Formel (I),

wobei 2-Dimethylamino-N-(4-methyl-phenylsulfonyl)-5-thiazolcarboxamid ausgenommen ist,

- 20 dadurch gekennzeichnet, daß man
 (a) Carbonsäureamide der allgemeinen Formel (II)



- 25 in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 mit Sulfonylierungsmitteln der allgemeinen Formel (III)

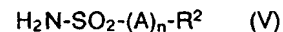


- in welcher
 n, A und R² die oben angegebene Bedeutung haben und
 X für Halogen steht,
 35 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man
 (b) Carbonsäuren der allgemeinen Formel (IV)



- 40 in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 oder reaktionsfähige Derivate der Carbonsäuren der Formel (IV)

- 45 mit Aminosulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (V)



- in welcher
 50 n, A und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 oder mit reaktionsfähigen Derivaten der Verbindungen der Formel (V)

- 55 gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt und gegebenenfalls die nach Verfahren (a) oder (b) erhaltenen Produkte in Salze überführt.

6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem sulfonylierten Carbonsäureamid der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 oder 5.
7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonylierte Carbonsäureamide der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 oder 5 auf die Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verwendung von sulfonylierten Carbonsäureamiden der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 oder 5 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.
9. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonylierte Carbonsäureamide der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 oder 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91108011.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)														
D,X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 95, Nr. 3, 20. Juli 1981, Columbus, Ohio, USA MEDICI, ALESSANDRO et al. "Functionalization of thiazoles. Selectivity in the reactions of 2-(dimethylamino)-1,3-thiazoles with electrophiles: formation of Michael-type adducts and thiazolium salts" Seite 684, Spalte 1, Zusammenfassung-Nr. 24 897k & J. Org. Chem. 1981, 46(13), 2790-3 --	1-3	C 07 D 261/18 C 07 D 271/06 C 07 D 263/34 C 07 D 277/56 C 07 D 413/12 C 07 D 417/12 A 01 N 43/76 A 01 N 43/74 A 01 N 43/78 A 01 N 43/82														
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 94, Nr. 9, 2. März 1981, Columbus, Ohio, USA CHUPP, JOHN P. et al. "Heterocycles from substituted amides. VIII. Oxazole derivatives from reaction of isocyanates with 2-isocyanoacetamides" Seite 713, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 65 514f & J. Heterocycl. Chem. 1980, 17(4), 711-15 --	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 07 D 261/00 C 07 D 263/00 C 07 D 271/00 C 07 D 277/00														
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 94, Nr. 3, 19. Jänner 1981, Columbus, Ohio, USA PETYUNIN G.P. "Synthesis of 5-substituted 1,3,4-oxadiazole-2-carboxylic acid N-(p-toluenesulfonyl)amides" Seite 435, Spalte 1, Zusammenfassung-Nr. 15 648g	1-3															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 02-08-1991	Prüfer HAMMER														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



-2-

EP 91108011.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)														
A	& Farm. Zh. (Kiev) 1980, (4) 65 -- <u>DE - A1 - 3 444 918</u> (HOECHST) * Ansprüche 1,3-5 *	1,7,8															
A	<u>DE - A1 - 2 610 527</u> (BAYER) * Ansprüche 1,4-7; Beispiel 101 *	1,6-9															
A	<u>EP - A2 - 0 244 166</u> (DU PONT) * Ansprüche 1,20-22 *	1,7,8															
A	<u>US - A - 4 838 925</u> (TSENG) * Ansprüche 1,29-33 *	1,7,8															
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 21, 25. November 1974, Columbus, Ohio, USA UMEZAWA, HAMAO et al. "Bleomycins" Seite 454, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 136 460e & Japan. Kokai 74 70,980 -----	1	RECHERCHIerte SACHGEBIETE (Int. Cl.)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 02-08-1991	Prüfer HAMMER														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>O : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mchtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	O : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mchtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	O : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mchtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 534 266 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92115698.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 249/12, A01N 47/38**

(22) Anmeldetag: **14.09.92**

(30) Priorität: **25.09.91 DE 4131842**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.03.93 Patentblatt 93/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Haas, Wilhelm, Dr.**
Nordstrasse 1

W-5014 Kerpen 3(DE)

Erfinder: **Müller, Klaus-Helmut, Dr.**

Bockhackstrasse 55

W-4000 Düsseldorf 13(DE)

Erfinder: **König, Klaus, Dr.**

Zum Hahnenberg 40

W-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**

Grünstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**

August-Kierspel-Strasse 145

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

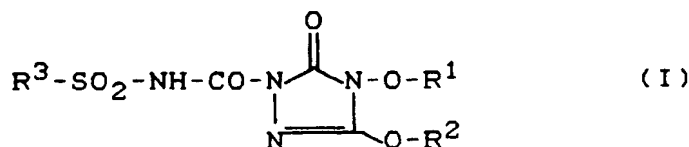
Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**

Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(54) **Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten.**

(57) Die Erfindung betrifft neue Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten der Formel (I)



in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkiny, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht,

R² für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkiny, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht, und

R³ für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I), ferner Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

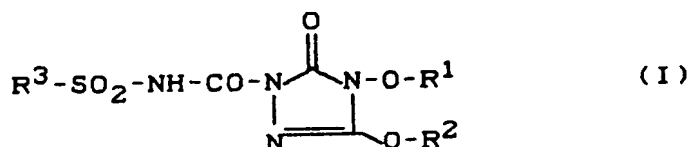
EP 0 534 266 A1

Die Erfindung betrifft neue Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten, mehrere Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Sulfonylaminocarbonyltriazolinone, wie z.B. 2-(2-Chlorphenylsulfonylaminocarbonyl)-4,5-dimethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A 341489; vgl. auch EP-A 422469, EP-A 425948 und EP-A 431291). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit einem über Sauerstoff gebundenen Substituenten (in 5-Stellung) sind Gegenstand einer vorgängigen, jedoch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung (vgl. DE-P 4110795.O [LeA 28318] vom 04.04.1991).

Es wurden nun die neuen Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I)



in welcher

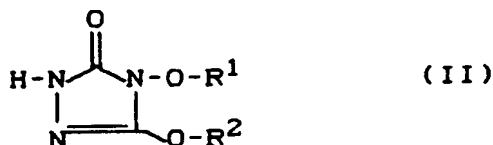
R^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht,

R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht, und

R^3 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl steht, sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden.

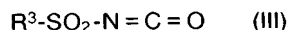
Man erhält die neuen Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



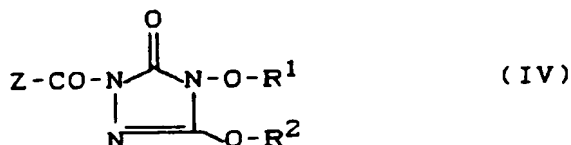
in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Sulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)



in welcher

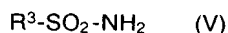
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder wenn man (b) Triazolinon-Derivate der allgemeinen Formel (IV)



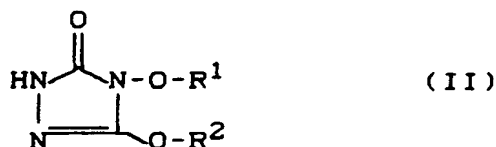
in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,

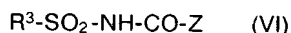
mit Sulfonsäureamiden der allgemeinen Formel (V)



in welcher
 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-
 nungsmittels umgesetzt, oder wenn man
 (c) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Sulfonsäureamid-Derivaten der allgemeinen Formel (VI)



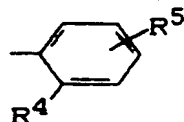
in welcher
 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und
 Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-
 nungsmittels umgesetzt
 und gegebenenfalls aus den nach Verfahren (a), (b) oder (c) hergestellten Verbindungen der Formel (I) nach
 üblichen Methoden Salze erzeugt.

Die neuen Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I) und ihre Salze zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der Formel (I) erheblich bessere herbizide Wirkung als die strukturell ähnliche bekannte Verbindung 2-(2-Chlorphenylsulfonylaminocarbonyl)-4,5-dimethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

R^1 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, für je-
 weils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_3 - C_6 -Alkenyl
 oder C_3 - C_6 -Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C_1 -
 C_4 -Alkyl substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder C_4 - C_7 -Cycloalkenyl oder für gegebe-
 nenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -
 Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl steht,
 R^2 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy
 oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls
 durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkynyl,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_3 -
 C_6 -Cycloalkyl, für Cyclohexenyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
 Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy-car-
 bonyl substituiertes Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl steht und
 R^3 für die Gruppierung



R⁴ und R⁵

steht, worin

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Nitro, C₁-C₆-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Formyloxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkynyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist), für C₃-C₆-Alkenyloxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkynylthio oder für den Rest -S-(O)_p-R⁶ stehen, wobei

p

für die Zahlen 1 oder 2 steht und

R⁶

für C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenyl oder für den Rest -NHOR⁷ steht, wobei

R⁷

für C₁-C₁₂-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist), für C₃-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist), C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für Benzhydryl oder für Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist) steht,

R⁴ und/oder R⁵

weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonylamino, oder für den Rest -CO-R⁸ stehen, wobei

R⁸

für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxyamino, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind),

R⁴ und/oder R⁵

weiterhin für Trimethylsilyl, Thiazoliny, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest -CH=N-R⁹ stehen, wobei

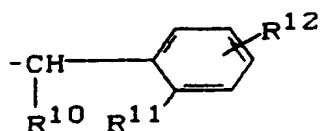
R⁹

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, C₃-C₆-Alkinoxy oder Benzoyloxy, für Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenylamino, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl-amino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenyl-sulfonylamino steht,

weiterhin

R³

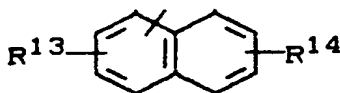
für den Rest



5

steht, worin
 10 R^{10} für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
 R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Dimethylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

15 weiterhin
 R^3 für den Rest

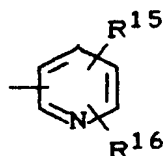


20

steht, worin
 25 R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist) oder C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), stehen;

weiterhin
 R^3 für den Rest

30



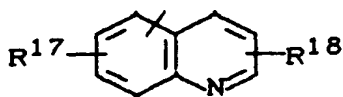
35

steht, worin
 40 R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), für Aminosulfonyl, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen;

45

weiterhin
 R^3 für den Rest

50



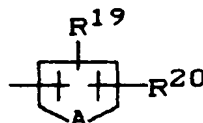
55

steht, worin
 R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio,

C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), oder für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

weiterhin
R³

für den Rest



R¹⁹ und R²⁰

steht, worin

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen, und

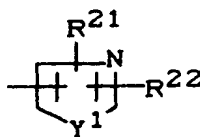
A
Z¹

für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Z¹ steht, wobei

für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist), C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist), C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht;

weiterhin
R³

für den Rest



R²¹ und R²²

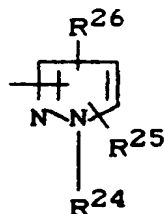
steht, worin

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy stehen, für Schwefel oder die Gruppierung N-R²³ steht, wobei für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

Y¹
R²³

weiterhin
R³

für den Rest



R²⁴

steht, worin

für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Pyridyl, Chinolinyln oder Phenyl steht,

R²⁵

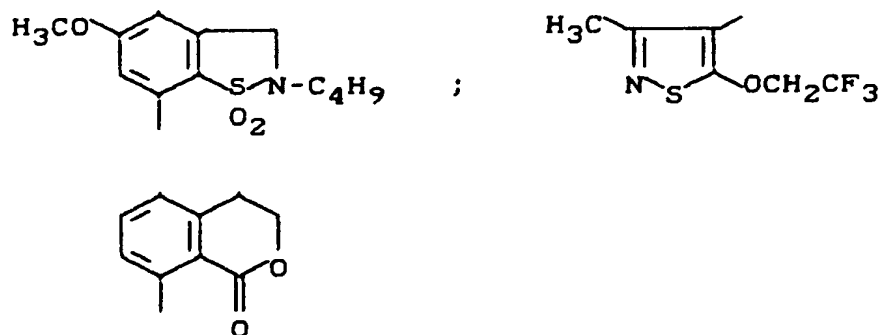
für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Dioxolanyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht und

R²⁶

für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht;

weiterhin

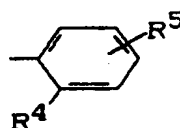
R³ für eine der nachstehend aufgeführten Gruppierungen steht,



Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹, R² und R³ die oben vorzugsweise angegebenen Bedeutungen haben.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

- R¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für Allyl, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder für Benzyl steht,
 R² für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₃-C₄-Alkenyl, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiertes Benzyl steht, und
 R³ für die Gruppierung

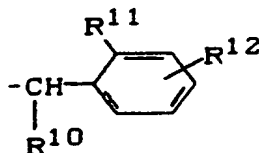


steht, worin

- R⁴ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2-Chlor-ethoxy, 2-Methoxy-ethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Methoxyaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl steht und
 R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht;

weiterhin

- R³ für den Rest

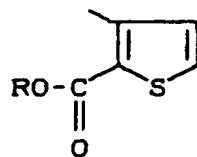


steht, worin

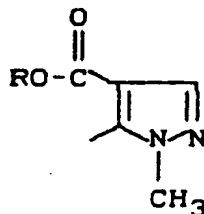
- R¹⁰ für Wasserstoff steht,
 R¹¹ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht und
 R¹² für Wasserstoff steht;

weiterhin

- R³ für den Rest

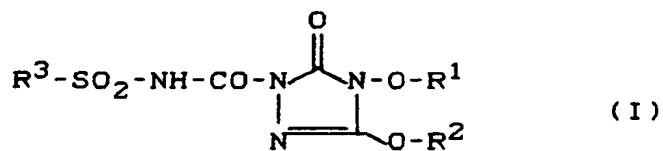


steht,
worin R für C₁-C₄-Alkyl steht, oder für den Rest



steht, worin R für C₁-C₄-Alkyl steht.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt -
vgl. auch die Herstellungsbeispiele.



Tabell 1: Beispiele für die Verbindungen der Form 1 (I)


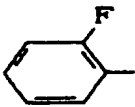

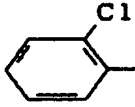
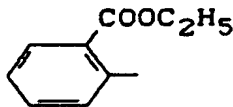
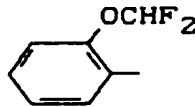
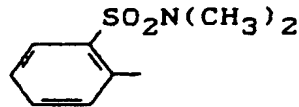
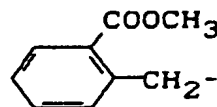
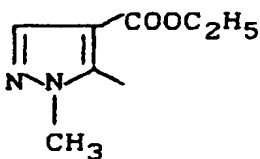
	R ¹	R ²	R ³
5			
10		CH ₃	
15		CH ₃	
20	CH ₃	C ₂ H ₅	
25	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	
30			
35	CH ₃	CH ₃	
40	CH ₃	CH ₃	
45	CH ₃	C ₂ H ₅	
50			
55			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

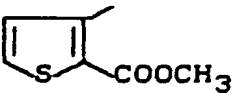
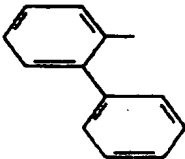
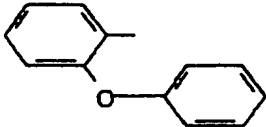
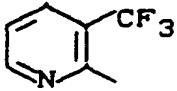

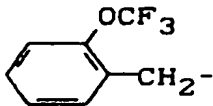

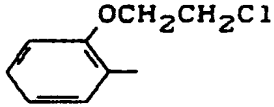

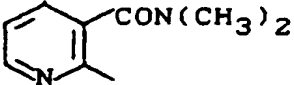
	R ¹	R ²	R ³
5			
10	CH ₃	C ₂ H ₅	
15	CH ₃	C ₂ H ₅	
20			
25	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
30	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	
35		CH ₃	
40		C ₂ H ₅	
45		CH(CH ₃) ₂	
50			
55			

Table 1: (Fortsetzung)

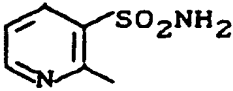
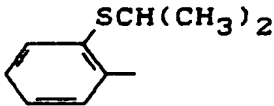
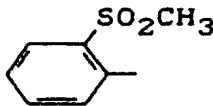
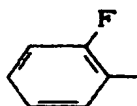
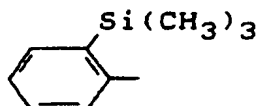
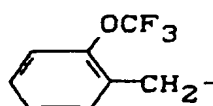
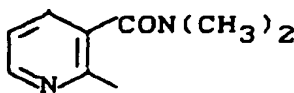
	R ¹	R ²	R ³
5			
10	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	
15	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	
20	C ₂ H ₅	CH ₃	
25	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
30	CH ₃	C ₂ H ₅	
35	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	
40	CH ₃	C ₂ H ₅	
45			
50			
55			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

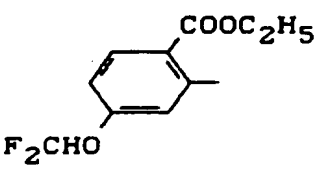
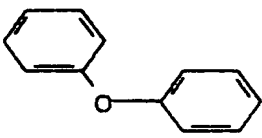
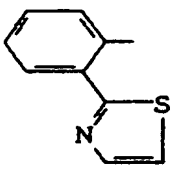
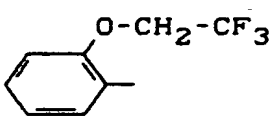

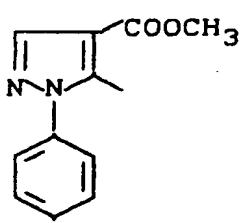

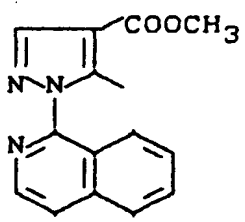
5	R^1	R^2	R^3
10		CH_3	
15		C_2H_5	
20		CH_3	
25		C_2H_5	
30		C_3H_7-n	
40	CH_3	C_2H_5	

45

50

55

Tab 11 1: (Fortsetzung)

5	R^1	R^2	R^3
10	CH_3	CH_3	
15	CH_3	C_2H_5	
20	CH_3	$S-CH_2-C\equiv CH$	
30	CH_3	C_2H_5	
35		C_2H_5	
45		CH_3	
50			
55			

Tabell 1: (Fortsetzung)


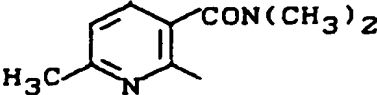
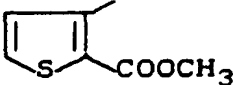
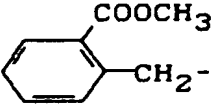
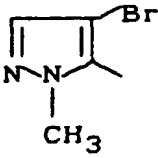
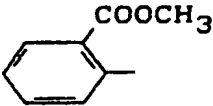
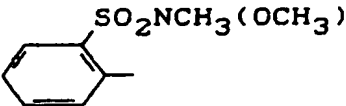
	R ¹	R ²	R ³
5			
10	CH ₃	CH ₃	
15	CH ₃	C ₃ H ₇	
20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
25	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	
30	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	
35			
40	C ₂ H ₅	CH ₃	
45	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
50			
55			

Table 1: (Fortsetzung)

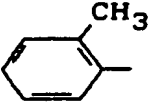
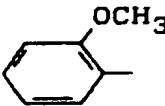

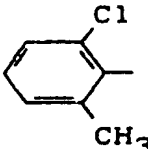

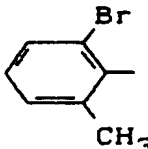
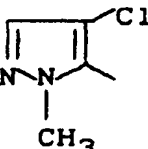
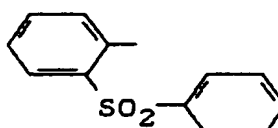
	R ¹	R ²	R ³
5			
10	C ₃ H ₇	CH ₂ -CH=CH ₂	
15	CH ₃	CH ₃	
20		C ₂ H ₅	
25		C ₂ H ₅	
30			
35	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
40	CH ₃	C ₂ H ₅	
45			
50			
55			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

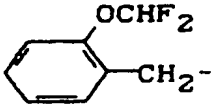
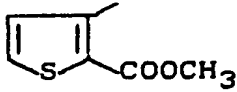
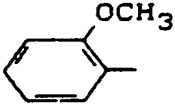
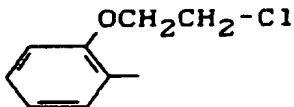
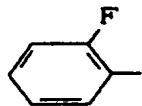
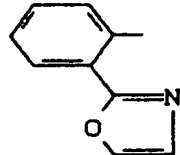
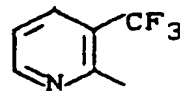
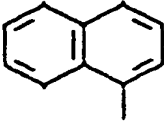
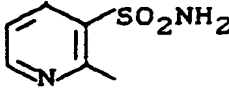
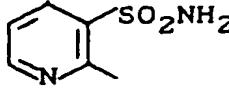

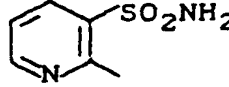
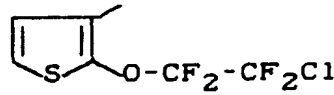
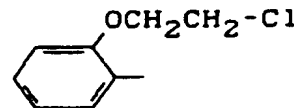
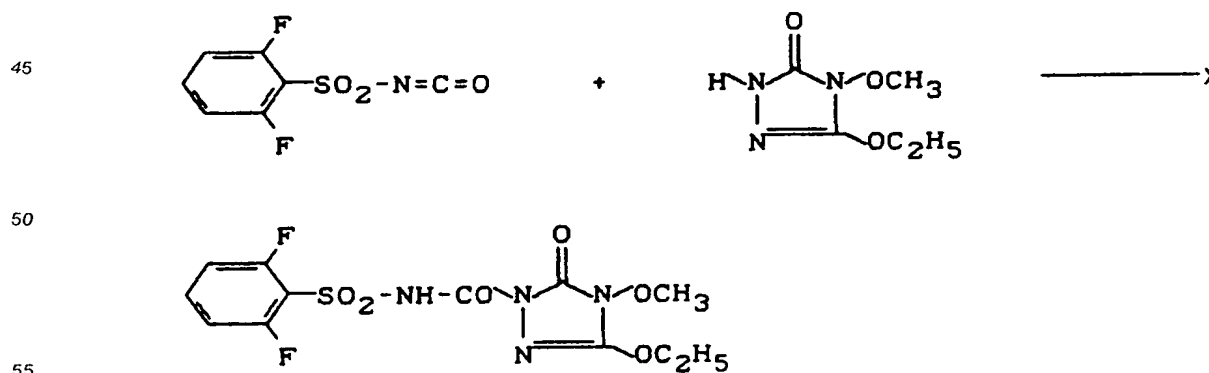
R ¹	R ²	R ³
CH ₃	C ₃ H ₇	
C ₃ H ₇	CH ₃	
C ₃ H ₇	CH ₃	
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
CH ₃	C ₂ H ₅	
CH ₃	CH ₃	

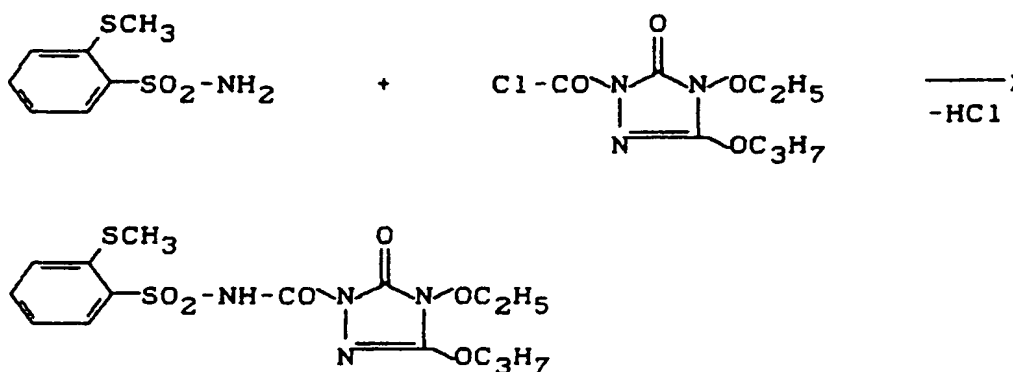
Tabelle 1: (Fortsetzung)

5	R^1	R^2	R^3
10	C_2H_5	CH_3	
15	CH_3	C_2H_5	
20	C_2H_5	C_2H_5	
25		CH_3	
30	CH_3	C_2H_5	
35	C_2H_5	CH_3	

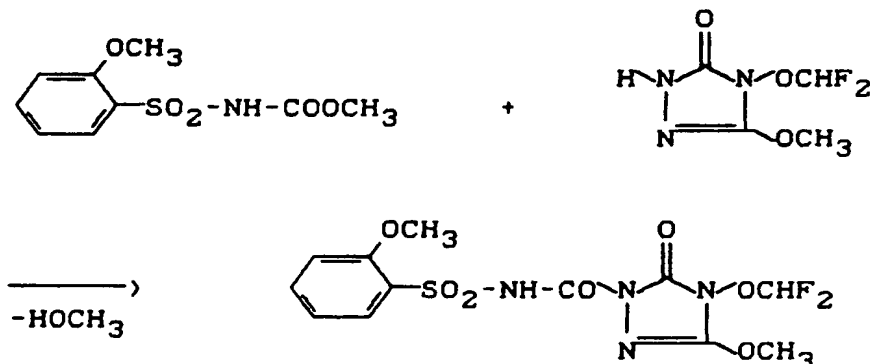
Verwendet man beispielsweise 2,6-Difluor-phenylsulfonylisocyanat und 5-Ethoxy-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-
 40 1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise 2-Methylthio-benzolsulfonsäureamid und 2-Chlorcarbonyl-4-ethoxy-5-propyloxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch folgendes Formelschema skizziert werden:



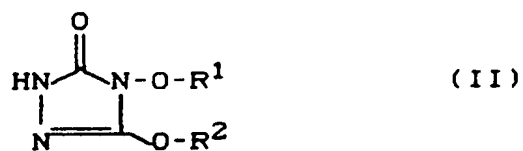
20 Verwendet man beispielsweise N-Methoxycarbonyl-2-methoxy-benzolsulfonsäureamid und 5-Methoxy-4-difluormethoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:





Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Triazolinone sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

In Formel (II) haben R^1 und R^2 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 und R^2 angegeben wurden.





Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.



10 **Tabelle 2: Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II)**

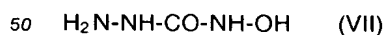
R ¹	R ²
H	CH ₃
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
CH(CH ₃) ₂	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	CH(CH ₃) ₂
CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂
CH ₃	CH ₂ - 
CH ₃	CH ₂ -C≡CH
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅

Tab 11e 2: (Forts tzung

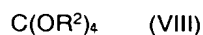
	R ¹	R ²
5		
		C ₂ H ₅
10	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅
		
		C ₃ H ₇
15		
		CH ₂ -CH=CH ₂
	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
20	C ₃ H ₇	CH(CH ₃) ₂
	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₃ H ₇
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇
25	C ₂ H ₅	-CH ₂ -C≡CH
	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
30	H	C ₂ H ₅
	H	C ₃ H ₇
	H	CH(CH ₃) ₂
35	H	-CH ₂ -CH=CH ₂
	H	-CH ₂ -C≡CH
40	H	-CH ₂ - 

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind mit Ausnahme der Verbindungen 4-Hydroxy-5-methoxy- und 4-Hydroxy-5-ethoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on [vgl. Arch. Pharm. (Weinheim) Bd. 301, S. 827-829 (1968)] noch nicht aus der Literatur bekannt und sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung.

Man erhält die Verbindungen der Formel (II), wenn man 4-Hydroxy-semicarbazid der Formel (VII)



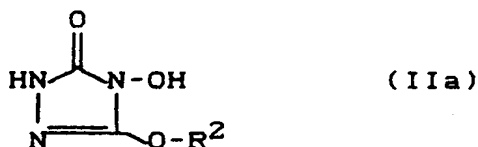
mit Orthokohlensäureestern der allgemeinen Formel (VIII)



55 in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Propanol, bei

Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C umgesetzt und gegebenenfalls die hierbei gebildeten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)



10 in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat,
mit Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel (IX)

15 R¹-X (IX)

in welcher

X für Chlor, Brom, Jod, Methylsulfonyloxy, Trifluormethylsulfonyloxy, Phenylsulfonyloxy, Tolylsulfonyloxy oder eine der Gruppierungen -O-CO-OR¹ oder -O-SO₂-OR¹ steht und

20 R¹ die oben angegebene Bedeutung, ausgenommen Wasserstoff, hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Propanol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Triethylamin, bei Temperaturen zwischen -30 °C und +100 °C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylisocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

25 In Formel (III) hat R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R³ angegeben wurde.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (III) seien genannt:

30 2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Methyl-, 2-Methoxy-, 2-Trifluormethyl-, 2-Difluor-methoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Methylthio-, 2-Ethylthio-, 2-Propylthio-, 2-Methylsulfinyl-, 2-Methylsulfonyl-, 2-Dimethylaminosulfonyl-, 2-Diethylaminosulfonyl-, 2-(N-Methoxy-N-methyl)-aminosulfonyl-, 2-Phenyl-, 2-Phenoxy-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Propoxycarbonyl- und 2-Isopropoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Methoxycarbonyl- und 2-Ethoxycarbonyl-benzylsulfonylisocyanat, 2-Methoxycarbonyl-3-thienyl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxycarbonyl- und 4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonylisocyanat.

Die Sulfonylisocyanate der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P 4 127 405, 4 169 719, 4 371 391; EP-A 7 687, 13 480, 21 641, 23 141, 23 422, 30 139, 35 893, 44 808, 44 809, 48 143, 51 466, 64 322, 70 041, 173 312).

40 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriämid.

50 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 80 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

60 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man je Mol Triazolinon der Formel (II) im allgemeinen zwischen 1 und 3 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Mol, Sulfonylisocyanat der Formel (III) ein.

Die Reaktionskomponenten können in beliebiger Reihenfolge zusammengegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Ende der Umsetzung gerührt und das Produkt durch Absaugen isoliert. In einer

anderen Aufarbeitungsvariante wird eingeeignet und das im Rückstand verbleibende Rohprodukt mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Diethylether, zur Kristallisation gebracht. Das hierbei kristallin angefallene Produkt der Formel (I) wird durch Absaugen isoliert.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Triazolinon-Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

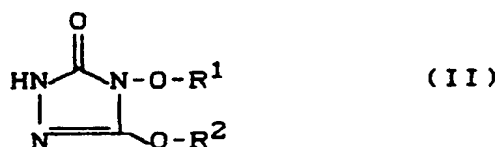
In Formel (IV) haben R^1 und R^2 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 und R^2 angegeben wurden und

Z steht vorzugsweise für Chlor, C_1 - C_4 -Alkoxy, Benzyloxy oder Phenoxy, insbesondere für Methoxy oder Phenoxy.

Mögliche Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind die aus den in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) und Phosgen, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäure-benzylester, Chlorameisensäurephenylester oder Diphenylcarbonat herzustellenden Verbindungen der Formel (IV).

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind noch nicht bekannt und sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Man erhält die neuen Triazolinon-Derivate der Formel (IV), wenn man Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Kohlensäurederivaten der allgemeinen Formel (X)

$Z-CO-Z^1$ (X)

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat und

Z^1 für eine Abgangsgruppe wie Chlor, Methoxy, Benzyloxy oder Phenoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Natriumhydrid oder Kalium-tert-butylat, bei Temperaturen zwischen $-20^\circ C$ und $+100^\circ C$ umgesetzt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäureamide sind durch die Formel (V) allgemein definiert.

In Formel (V) hat R^3 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^3 angegeben wurde.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (V) seien genannt:

2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Methyl-, 2-Methoxy-, 2-Trifluormethyl-, 2-Difluor-methoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Methylthio-, 2-Ethylthio-, 2-Propylthio-, 2-Methylsulfinyl-, 2-Methylsulfonyl-, 2-Dimethylaminosulfonyl-, 2-Diethylaminosulfonyl-, 2-(N-Methoxy-N-methyl)-aminosulfonyl-, 2-Phenyl-, 2-Phenoxy-, 2-Methoxycarbonyl-, 2-Ethoxycarbonyl-, 2-Propoxycarbonyl- und 2-Isopropoxycarbonyl-benzolsulfonsäureamid, 2-Fluor-, 2-Chlor-, 2-Difluormethoxy-, 2-Trifluormethoxy-, 2-Methoxycarbonyl- und 2-Ethoxycarbonyl-phenylmethansulfonsäureamid, 2-Methoxycarbonyl-3-thiophensulfonsäureamid, 4-Methoxycarbonyl- und 4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-sulfonsäureamid.

Die Sulfonsäureamide der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P 4 127 405, 4 169 719, 4 371 391; EP-A 7 687, 13 480, 21 641, 23 141, 23 422, 30 139, 35 893, 44 808, 44 809, 48 143, 51 466, 64 322, 70 041, 173 312).

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht, wie sie beispielsweise oben für das erfindungsgemäße Verfahren (a) angegeben sind.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z. B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonat und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner

aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) jeweils nach üblichen Methoden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Triazolinone der Formel (II) sind bereits als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren (a) beschrieben worden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäureamid-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert.

In Formel (VI) haben R³ und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) bzw. (IV) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R³ und Z angegeben wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Es kommen hierbei die gleichen organischen Lösungsmittel in Betracht, die oben im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

Verfahren (c) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt. Es kommen hierbei die gleichen Säurebindemittel in Betracht, die oben im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) genannt wurden.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) jeweils nach üblichen Methoden.

Zur Überführung in Salze werden die Verbindungen der Formel (I) mit geeigneten Salzbildnern, wie z.B. Natrium- oder Kalium-hydroxid, -methylat oder -ethylat, Ammoniak, Isopropylamin, Dibutylamin oder Triethylamin, in geeigneten Verdünnungsmitteln, wie z.B. Wasser, Methanol oder Ethanol, verrührt. Die Salze können - dann gegebenenfalls nach Einengen - als kristalline Produkte isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen infrage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor,

Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiocarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

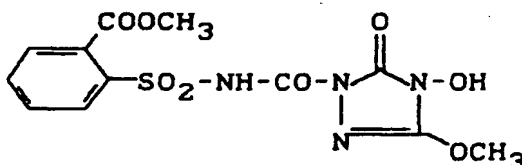
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1



(Verfahren (a))

Eine Mischung aus 1,31 g (10 mMol) 4-Hydroxy-5-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 2,89 g (12 mMol) 2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat und 40 ml Acetonitril wird 5 Stunden bei 20 °C gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit Diethylether verrührt, das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert und aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 1,22 g (33% der Theorie) 4-Hydroxy-5-methoxy-1-(2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylamino-carbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 180 °C.

Analog Beispiel 1 und entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

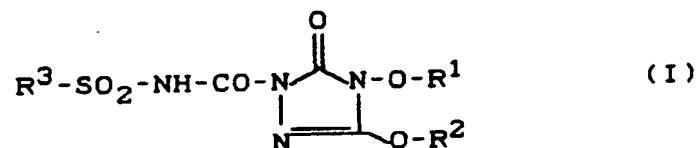
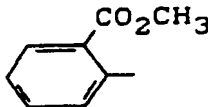
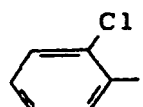
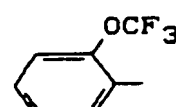
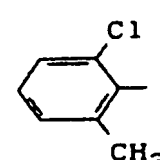
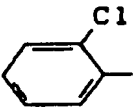
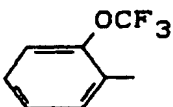
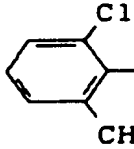
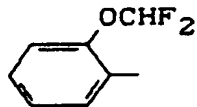
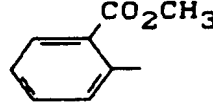
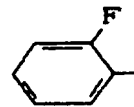
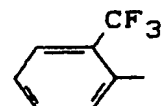
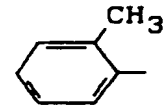


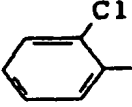
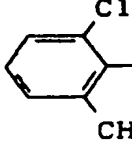
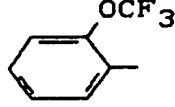
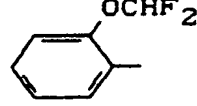
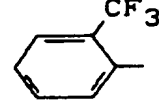
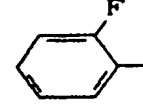
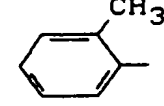
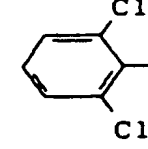
Tabelle 3: Herstellungsbeispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
2	CH ₃	CH ₃		119
3	CH ₃	CH ₃		111
4	CH ₃	CH ₃		109
5	CH ₃	CH ₃		126

Tabell 3 - Fortsetzung

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
6	H	CH ₃		169
7	H	CH ₃		161
8	H	CH ₃		119
9	CH ₃	CH ₃		151
10	CH ₃	C ₂ H ₅		127
11	CH ₃	CH ₃		158
12	CH ₃	CH ₃		124
13	CH ₃	CH ₃		71

Tab lle 3 - Forts tzung

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
14	CH ₃	C ₂ H ₅		90
15	CH ₃	C ₂ H ₅		91
16	CH ₃	C ₂ H ₅		109
17	CH ₃	C ₂ H ₅		98
18	CH ₃	C ₂ H ₅		112
19	CH ₃	C ₂ H ₅		124
20	CH ₃	C ₂ H ₅		87
21	CH ₃	CH ₃		170

Tabell 3 - Fortsetzung

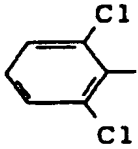
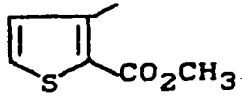
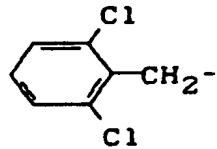
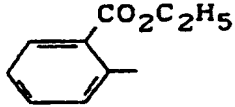
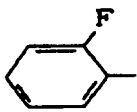
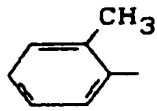
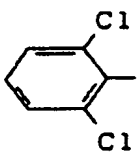
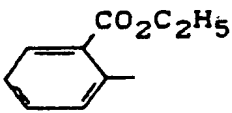
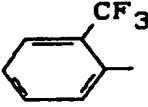
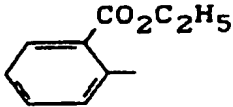
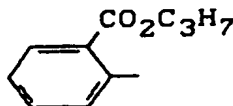
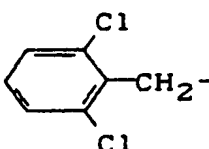
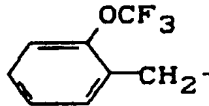
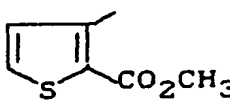
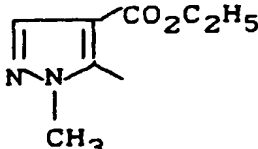
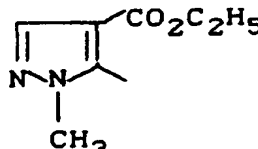
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schm lz- punkt (°C)
22	CH ₃	C ₂ H ₅		119
23	CH ₃	C ₂ H ₅		115
24	CH ₃	C ₂ H ₅		104
25	CH ₃	C ₂ H ₅		115
26	H	CH ₃		189
27	H	CH ₃		171
28	H	CH ₃		192
29	H	CH ₃		162

Tabelle 3 - Forts tzung

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schm lz- punkt (°C)
30	H	CH ₃		160
31	CH ₃	CH ₃		150
32	CH ₃	CH ₃		98
33	CH ₃	CH ₃		157
34	CH ₃	CH ₃		139
35	CH ₃	CH ₃		156
36	CH ₃	CH ₃		121
37	H	CH ₃		163

Tab 11e 3 - Fortsetzung

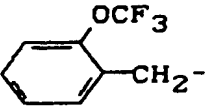
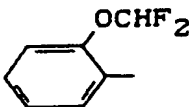
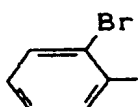
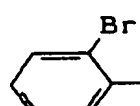
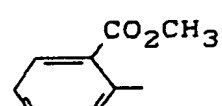
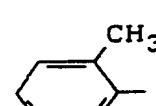
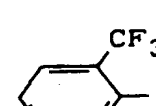
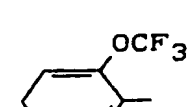
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schm lz- punkt (°C)
38	H	CH ₃		164
39	H	CH ₃		158
40	CH ₃	CH ₃		171
41	H	CH ₃		149
42	H	C ₂ H ₅		74
43	H	C ₂ H ₅		168
44	H	C ₂ H ₅		76
45	H	C ₂ H ₅		97

Tabelle 3 - Fortsetzung

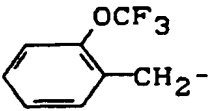
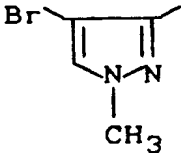
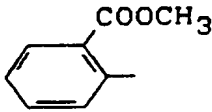
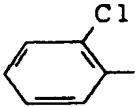
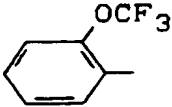
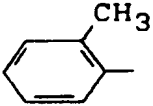
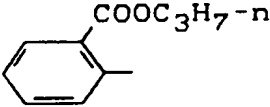
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
46	CH ₃	C ₂ H ₅		118
47	CH ₃	CH ₃		124
48	C ₂ H ₅	CH ₃		106
49	C ₂ H ₅	CH ₃		122
50	C ₂ H ₅	CH ₃		113
51	C ₂ H ₅	CH ₃		141
52	C ₂ H ₅	CH ₃		88

Tabelle 3 - Fortsetzung

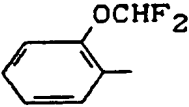
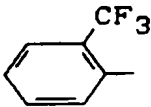
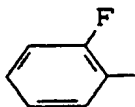
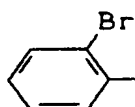
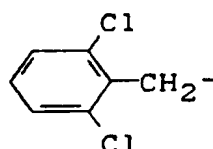
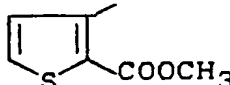
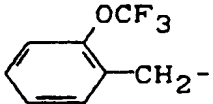
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
53	C ₂ H ₅	CH ₃		118
54	C ₂ H ₅	CH ₃		119
55	C ₂ H ₅	CH ₃		153
56	C ₂ H ₅	CH ₃		128
57	C ₂ H ₅	CH ₃		113
58	C ₂ H ₅	CH ₃		126
59	C ₂ H ₅	CH ₃		57

Tabelle 3 - Fortsetzung

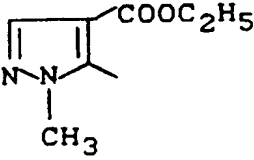
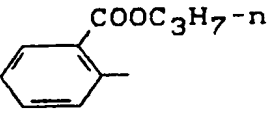
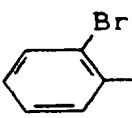
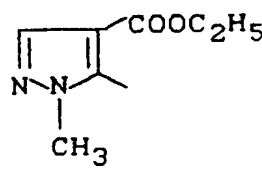
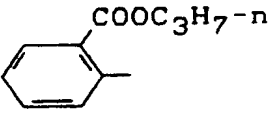
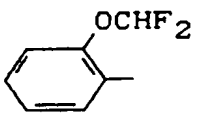
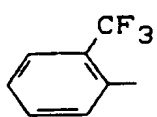
Bsp. - Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
60	C ₂ H ₅	CH ₃		144
61	CH ₃	C ₂ H ₅		101
62	CH ₃	C ₂ H ₅		87
63	CH ₃	C ₂ H ₅		63
64	C ₂ H ₅	CH ₃		125 x)
65	C ₂ H ₅	CH ₃		105 x)
66	C ₂ H ₅	CH ₃		132 x)

Tabelle 3 - Fortsetzung

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
67	C ₂ H ₅	CH ₃		168 x)
68	C ₂ H ₅	CH ₃		85 x)
69	CH ₃	CH ₃		126 x)
70	CH ₃	C ₂ H ₅		62 x)
71	CH ₃	C ₂ H ₅		72 x)
72	CH ₃	C ₂ H ₅		90 x)
73	CH ₃	C ₂ H ₅		92 x)

Tabelle 3 - Fortsetzung

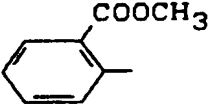
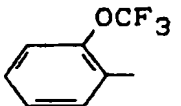
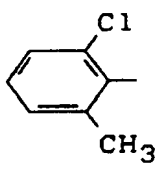
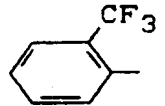
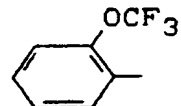
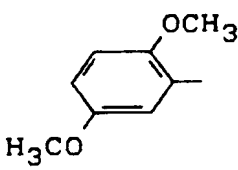
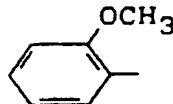
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
74	CH ₃	CH ₃		167 x)
75	CH ₃	CH ₃		112 x)
76	CH ₃	CH ₃		75 x)
77	CH ₃	CH ₃		94 x)
78	CH ₃	C ₂ H ₅		110 x)
79	CH ₃	CH ₃		131
80	CH ₃	CH ₃		114

Tabelle 3 - Fortsetzung

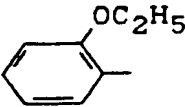
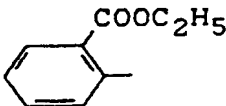
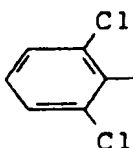
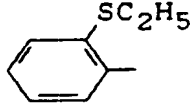
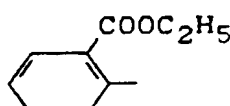
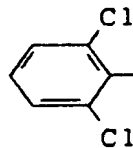
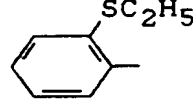
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
81	CH ₃	CH ₃		148
82	C ₂ H ₅	CH ₃		121
83	C ₂ H ₅	CH ₃		159
84	C ₂ H ₅	CH ₃		146
85	C ₂ H ₅	CH ₃		61 x)
86	C ₂ H ₅	CH ₃		66 x)
87	C ₂ H ₅	CH ₃		54 x)

Tabelle 3 - Fortsetzung

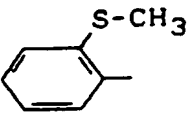
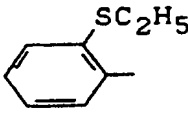
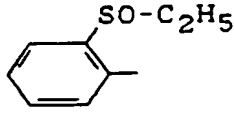
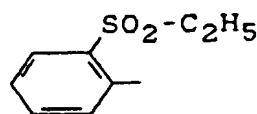
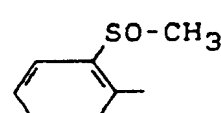
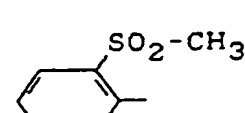
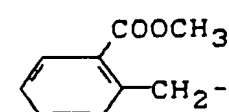
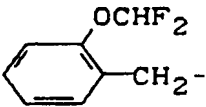
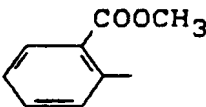
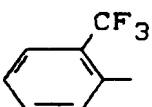
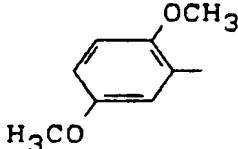
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
88	CH ₃	CH ₃		110
89	CH ₃	CH ₃		119
90	CH ₃	CH ₃		157
91	CH ₃	CH ₃		204
92	CH ₃	CH ₃		130
93	CH ₃	CH ₃		169
94	CH ₃	CH ₃		123

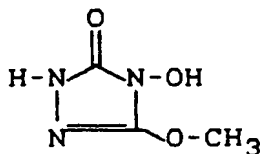
Tabelle 3 - Fortsetzung

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
95	CH ₃	CH ₃		96
96	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		151
97	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		134
98	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		120

x) liegt als Natriumsalz vor

Ausgangsstoffe der Formel (II):

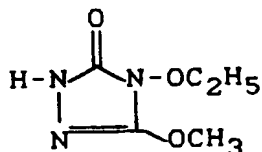
Beispiel (II-1)



Ein Gemisch aus 42 g (0,46 Mol) 4-Hydroxysemicarbazid [R. Ohme, H. Preuschhof, J. Prakt. Chem. 313 (1971), S. 626], 73,3 g (0,54 Mol) Tetramethylothocarbonat und 300 ml Methanol wird 18 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung destilliert man 250 ml des eingesetzten Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum ab. Das im Rückstand kristallin anfallende farblose Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 22 g (36% der Theorie) 4-Hydroxy-5-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 211 °C (exotherme Zersetzung); [vgl. Arch. Pharm. Bd. 301, S. 829 (1968)].

Beispiel (II-2)



3,7 g (28 mMol) 4-Hydroxy-5-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 30 ml Ethanol suspendiert und mit 1,12 g (28 mMol) Natriumhydroxid, gelöst in 5 ml Wasser versetzt. Nach 2 Stunden Nachrührzeit bei Raumtemperatur (20 °C) gibt man 4,3 g (28 mMol) Diethylsulfat hinzu und rührt weitere 18h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert (pH = 3-4), filtriert und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Man verrührt den Rückstand mit 50 ml Methanol/Diethylether (1:4) und trennt die unlöslichen Bestandteile durch Filtration ab. Das durch Einengen des Filtrats anfallende Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Isopropanol gereinigt.

Man erhält 1,8 g (40% der Theorie) 4-Ethoxy-5-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 57 °C.

Analog zu den Beispielen (II-1) und (II-2) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden.

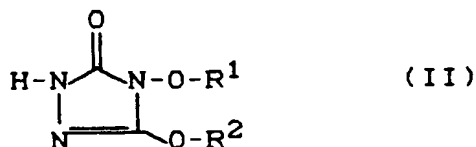
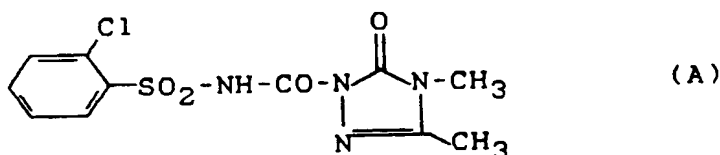


Tabelle 4

Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II)			
Bsp.-Nr.	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C)
II-3	CH ₃	CH ₃	147
II-4	H	C ₂ H ₅	145
II-5	CH ₃	C ₂ H ₅	118

Anwendungsbeispiele:

In den Anwendungsbeispielen wird die folgende Verbindung (A) als Vergleichssubstanz herangezogen:



2-(2-Chlor-phenylsulfonylaminocarbonyl)-4,5-dimethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on (bekannt aus EP-A 341489).

Beispiel A

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele; 5, 12 und 13.

Beispiel B

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

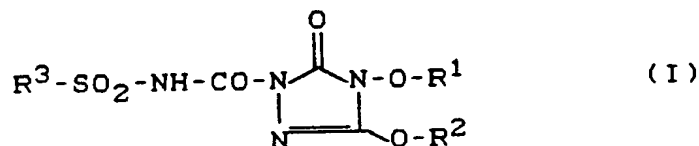
0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 2, 4 und 20.

Patentansprüche

1. Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I),



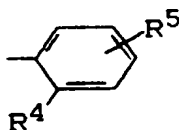
in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht,

R² für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht, und

R^3 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl steht,
sowie Salze von Verbindungen der Formel (I).

- 5 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin
- R^1 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder C_4 - C_7 -Cycloalkenyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl steht,
- 10 R^2 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkynyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, für Cyclohexenyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl steht und
- 20 R^3 für die Gruppierung



- steht, worin
- 30 R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylamino-carbonyl, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino-carbonyl, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Formyloxy, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyloxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyloxy, C_1 - C_4 -Alkylamino-carbonyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfanyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-aminosulfonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist), für C_2 - C_6 -Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C_2 - C_6 -Alkynyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C_1 - C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfanyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiert ist), für C_1 - C_4 -Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfanyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiert ist), für C_3 - C_6 -Alkenyloxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für C_2 - C_6 -Alkenylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_3 -Alkylthio oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_3 - C_6 -Alkynylthio oder für den Rest $-S(O)_p-R^6$ stehen, wobei
- 40 p für die Zahlen 1 oder 2 steht und
- R^6 für C_1 - C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkylamino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino, Phenyl oder für den Rest $-NHOR^7$ steht, wobei
- 45 R^7 für C_1 - C_{12} -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfanyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylamino-carbonyl oder Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist), für C_3 - C_6 -Alkenyl (welches gegebenenfalls durch
- 50
- 55

Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist), C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für Benzhydryl oder für Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist) steht,

R⁴ und/oder R⁵ weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonylamino, oder für den Rest -CO-R⁸ stehen, wobei

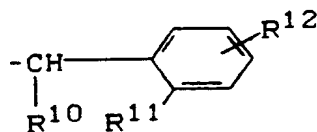
R⁸ für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxyamino, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind),

R⁴ und/oder R⁵ weiterhin für Trimethylsilyl, Thiazoliny, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest -CH=N-R⁹ stehen, wobei

R⁹ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, C₃-C₆-Alkinoxy oder Benzyloxy, für Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenylamino, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl-amino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht,

weiterhin

R³ für den Rest



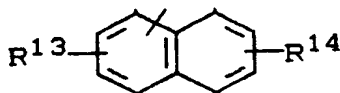
steht, worin

R¹⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Dimethylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

weiterhin

R³ für den Rest

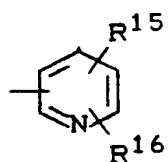


steht, worin

R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist) oder C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), stehen;

weiterhin
R³

für den Rest



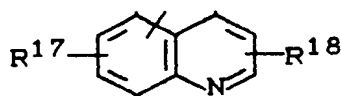
R¹⁵ und R¹⁶

steht, worin

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), für Aminosulfonyl, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen;

weiterhin
R³

für den Rest



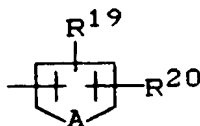
R¹⁷ und R¹⁸

steht, worin

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), oder für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

weiterhin
R³

für den Rest



R¹⁹ und R²⁰

steht, worin

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen, und

A

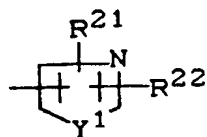
für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Z¹ steht, wobei

Z¹

für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist), C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist), C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht;

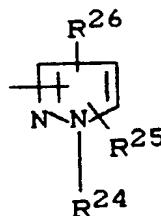
weiterhin

R³ für den Rest

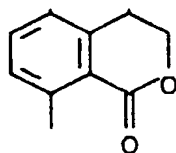
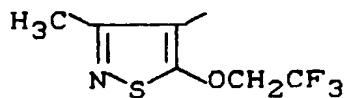
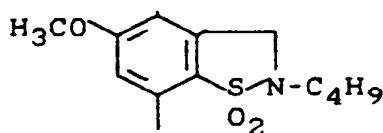


steht, worin
 R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy stehen,
 Y¹ für Schwefel oder die Gruppierung N-R²³ steht, wobei
 R²³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

weiterhin
 R³ für den Rest

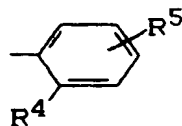


steht, worin
 R²⁴ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Pyridyl, Chinolinyll oder Phenyl steht,
 R²⁵ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Dioxolanyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht und
 R²⁶ für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht;
 weiterhin
 R³ für eine der nachstehend aufgeführten Gruppierungen steht,



3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin
 R¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für Allyl, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder für Benzyl steht,
 R² für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₃-C₄-Alkenyl, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiertes Benzyl steht, und

R³ für die Gruppierung



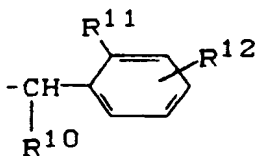
steht, worin

R⁴ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2-Chlor-ethoxy, 2-Methoxy-ethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkyl-sulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Methoxyaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl steht und

R⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht;

weiterhin

R³ für den Rest



steht, worin

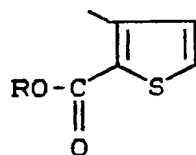
R¹⁰ für Wasserstoff steht,

R¹¹ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht und

R¹² für Wasserstoff steht;

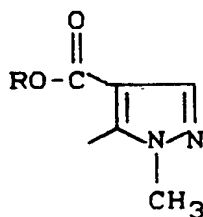
weiterhin

R³ für den Rest



steht,

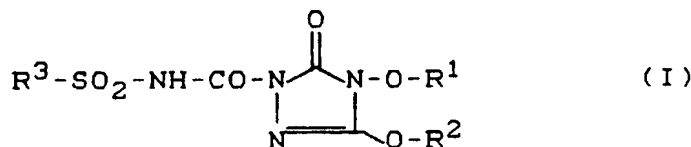
worin R für C₁-C₄-Alkyl steht, oder für den Rest



steht,

worin R für C₁-C₄-Alkyl steht.

4. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylaminocarbonyltriazolinonen mit zwei über Sauerstoff gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I)



in welcher

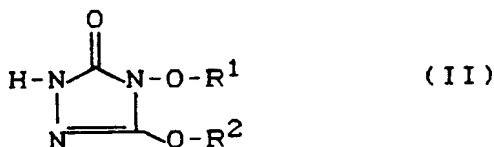
R^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht,

R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht, und

R^3 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl steht,

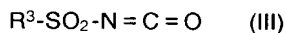
sowie von Salzen von Verbindungen der Formel (I),
dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



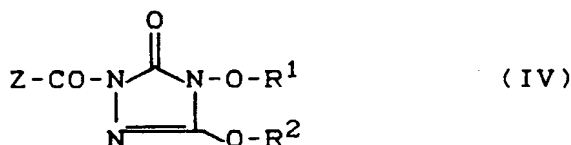
in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Sulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)



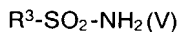
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man
(b) Triazolinon-Derivate der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

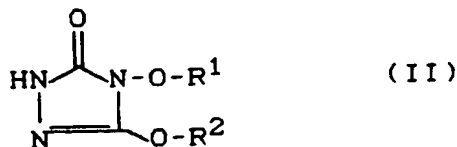
R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,
mit Sulfonsäureamiden der allgemeinen Formel (V)



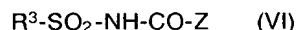
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man

(c) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Sulfonsäureamid-Derivaten der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und
 Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt

und gegebenenfalls aus den nach Verfahren (a), (b) oder (c) hergestellten Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden Salze erzeugt.

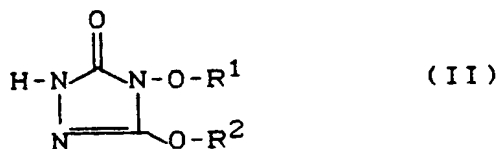
5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Sulfonylaminocarbonyltriazolinon der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

6. Verwendung von Sulfonylaminocarbonyltriazolinonen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.

7. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonylaminocarbonyltriazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonylaminocarbonyltriazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

9. Triazolinone der allgemeinen Formel

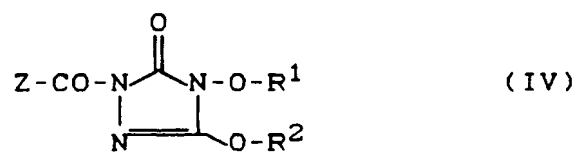


R^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkiny, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht, und

R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkiny, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht,

ausgenommen die Verbindungen 4-Hydroxy-5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und 4-Hydroxy-5-ethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on.

10. Triazolinon-Derivate der allgemeinen Formel (IV)



10 in welcher

- R^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht,
 R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl steht, und
 Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5698

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 431 291 (BAYER AG) * Seite 1 - Seite 21, Zeile 55 * ---	1,5,9,10	C07D249/12 A01N47/38
A,D	EP-A-0 425 948 (BAYER AG) * Seite 1 - Seite 19, Zeile 40 * ---	1,5,9,10	
A,D	EP-A-0 422 469 (BAYER AG) * Seite 2 - Seite 25 * ---	1,5,9,10	
A,D	EP-A-0 341 489 (BAYER AG) * das ganze Dokument * -----	1,5,9,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 15 DEZEMBER 1992	Prüfer KYRIAKAKOU G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

12

EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: 80302433.0

22 Date of filing: 18.07.80

51 Int. Cl.³: A 01 N 47/36

C 07 D 239/46, C 07 D 239/42
 C 07 D 251/16, C 07 D 251/42
 C 07 D 251/46, C 07 D 253/06
 C 07 C 143/828

30 Priority: 20.07.79 US 59153
 14.03.80 US 130342
 30.05.80 US 152022

43 Date of publication of application:
 28.01.81 Bulletin 81-4

84 Designated Contracting States:
 BE DE FR GB IT LU NL

71 Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
 Legal Department 1007 Market Street
 Wilmington, Delaware 19898(US)

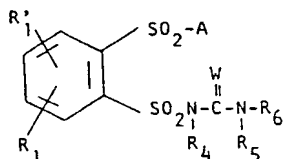
72 Inventor: Levitt, George
 3218 Romilly Road
 Wilmington Delaware 19810(US)

72 Inventor: Sauers, Richard Frank
 504 Revere Court
 Hickory Hill Hockessin, Delaware 19707(US)

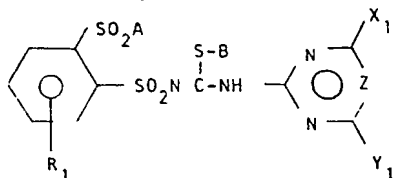
74 Representative: Hildyard, Edward Martin et al,
 Frank B. Dehn & Co. Imperial House 15-19 Kingsway
 London WC2B 6UZ(GB)

54 Herbicidal sulfonamides, preparation and use thereof, compositions containing them, intermediates therefor and preparation of such intermediates.

57 Compounds of the formulae



and



wherein:

A is selected from certain substituted amino, haloalkoxy or aryloxy groups;

R₁ is hydrogen, halogen, nitro or various organic groups;

R₁' is H, Cl, F, Br, CH₃ or OCH₃;

R₄ and R₅ are independently H or CH₃, but not both CH₃;
 R₆ is a pyrimidinyl or triazinyl residue which may be substituted;

W is oxygen or sulfur;

Z is CH or N;

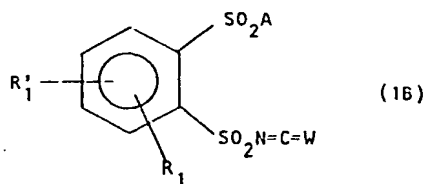
X₁ and Y₁ are H, CH₃ or various alkoxy groups, but cannot both be H; and

B is selected from various aliphatic or aromatic organic groups;

and their agriculturally suitable salts, exhibit potent herbicidal activity. Some may also exhibit plant growth regulant activity. The compounds (I) and (IA) can be formulated for use in conventional manner.

The compounds (I) can be made *inter alia* by reacting an isocyanate or isothiocyanate of general formula

./...



with an amine HNR_1R_2 . The compounds (I) can be converted into compounds (IA) by reacting an alkali metal or alkaline earth metal salt thereof with an appropriate halide BI or BBr.

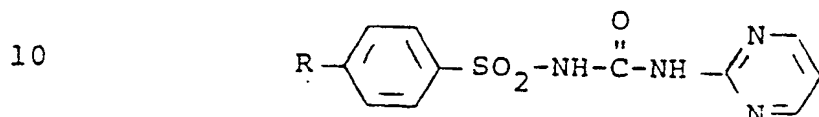
The novel intermediates (IB) also form part of the invention. They can be made from the corresponding sulfonamide by various phosgenation reactions.

0023141

"Herbicidal sulfonamides, preparation and use thereof,
compositions containing them, intermediates therefor
and preparation of such intermediates"

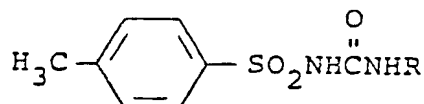
This invention relates to certain benzene-1,2-
disulfonic acid derivatives that are useful as agri-
cultural chemicals.

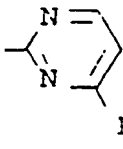
French Patent No. 1,468,747 discloses the following
para-substituted phenylsulfonamides, useful as anti-
diabetic agents:



where R = H, halogen, CF₃ or alkyl.

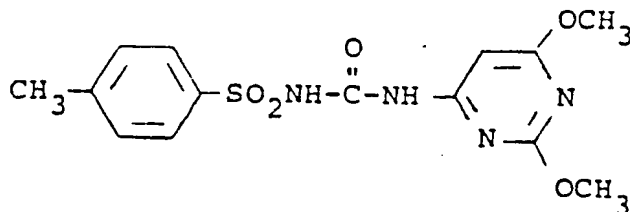
Logemann et al., Chem. Ab., 53, 18052 g (1959),
disclose a number of sulfonamides, including uracil
derivatives and those having the formula:



wherein R is butyl, phenyl or  and
20

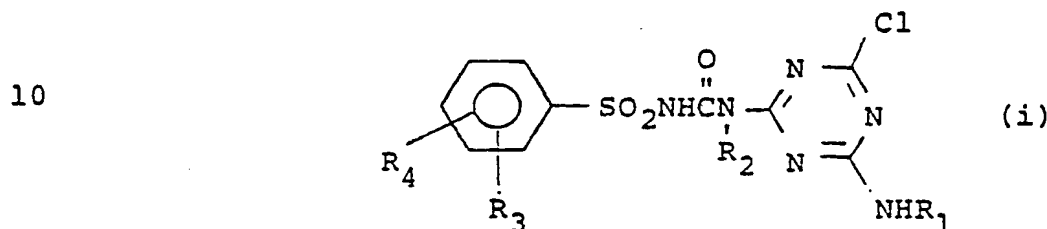
R₁ is hydrogen or methyl. When tested for hypoglycemic
effect in rats (oral doses of 25 mg/100 g), the compounds
in which R is butyl or phenyl were most potent. The
others were of low potency or inactive.

Wojciechowski, J. Acta. Polon. Pharm. 19, P. 121-5
(1962) [Chem. Ab., 59 1633 e] describes the synthesis
of N-[(2,6-dimethoxypyrimidin-4-yl)aminocarbonyl]-4-
methylbenzenesulfonamide:



Based upon similarity to a known compound, the author predicted hypoglycemic activity for the foregoing compound.

Netherlands Patent 121,788, published September 15, 1966, teaches the preparation of compounds of Formula (i), and their use as general or selective herbicides:-

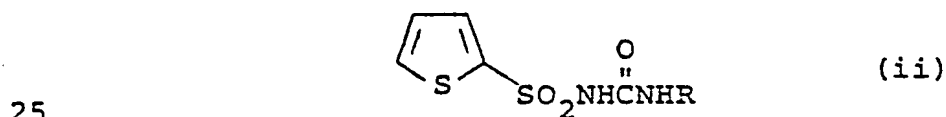


wherein

15 R_1 and R_2 may independently be alkyl of 1-4 carbon atoms; and

R_3 and R_4 may independently be hydrogen, chlorine or alkyl of 1-4 carbon atoms.

Compounds of Formula (ii), and their use as anti-diabetic agents, are reported in J. Drug. Res. 6, 123 (1974):



wherein R is pyridyl.

The presence of undesired vegetation causes substantial damage to useful crops, especially agricultural products that satisfy man's basic food needs, such as soybeans, wheat and the like. The current population explosion and concomitant world food shortage demand improvements in the efficiency of producing these crops. Prevention or minimizing the loss of a portion of such valuable crops by killing, or inhibiting the growth of undesired vegetation is one way of improving this efficiency.

x

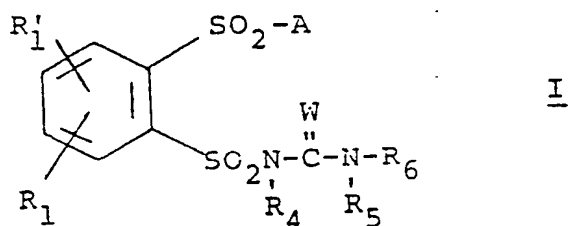
3

A wide variety of materials useful for killing, or inhibiting (controlling) the growth of undesired vegetation is available; such materials are commonly referred to as herbicides. The need exists, however, for still more effective herbicides that destroy or retard weeds without causing significant damage to useful crops.

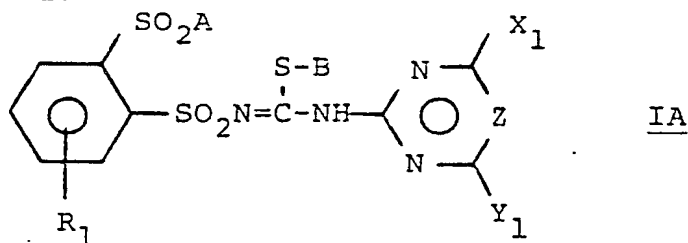
Summary of the Invention

This invention relates to novel compounds of Formulae I and IA, to agricultural compositions containing them and to their methods of use as general as well as selective pre- and post-emergence herbicides and as plant growth regulants.

15



20



25

30

35

BAD ORIGINAL



x

wherein

A is NR_2R_3 , OCH_2CCl_3 , OCH_2CBr_3 or $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_a$,

$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{R}_b$ or $\text{OCH}(\text{CF}_3)\text{R}_c$ where R_a is H, Cl, CH_3 ,

5

OCH_3 or NO_2 and R_b is H, F or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl with 0-5F and R_c is CH_3 or CF_3 ;

R_1 is H, Cl, Br, F, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, NO_2 , OCH_3 ,

10

$\text{C}(=\text{O})\text{R}_d$, CH_2OR_d , CF_3 , NH_2 , $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{R}_d$,

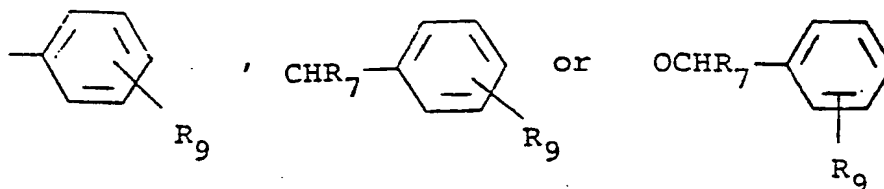
$\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}_d$ or $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_d$ where R_d is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, or R_1 is $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$ or $\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$, where n is 0, 1 or 2;

15

R'_1 is H, Cl, F, Br, CH_3 or OCH_3 ;

R_2 is H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl, $\text{C}_4\text{-C}_7$ cycloalkylalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl substituted with 1-2 CH_3 groups, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , $\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, $\text{CHR}_7\text{CO}_2\text{R}_8$ or $\text{CHR}_7\text{CON}(\text{R}_8)_2$, where R_7 is H or CH_3 and R_8 is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, OCH_3 ,

25



30

where R_9 is H, CH_3 , Cl, Br or F;

R_3 is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, CH_2CF_3 , or $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, or $\text{CHR}_7\text{CO}_2\text{R}_8$,

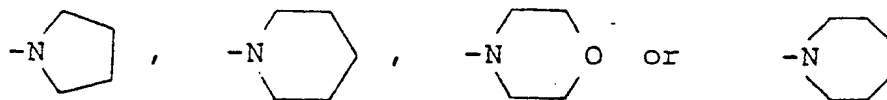
35

x

5

NR_2R_3 taken together are

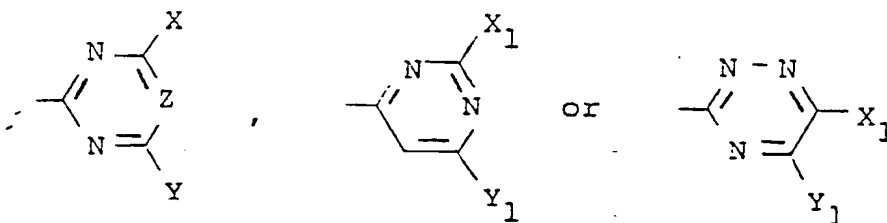
5



R_4 and R_5 are independently H or CH_3 , but R_4 and R_5 cannot both be CH_3 ;

R_6 is

10



15

wherein

X is H, CH_3 , CH_3O or $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$;

Y is Cl, Br, H, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, CF_3 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

20

OCH_2CF_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , SCH_3 , $\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{OR}_{10}$,

where p is 2 or 3 and R_{10} is CH_3 or

C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, CH_2OCH_3 , $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$,

$\text{OCHR}_7\text{CO}_2\text{R}_{11}$, $\text{OCHR}_7\text{CON}(\text{R}_8)_2$, CO_2R_{11}

and $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_{11}$, where R_{11} is H or $\text{C}_1\text{-C}_3$

25

alkyl, CH_2CN , $\text{NCH}_3(\text{CH}_2\text{CN})$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,

CH_2Cl , N_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ or $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$;

X_1 is H, OCH_3 or CH_3 ;

Y_1 is H, OCH_3 , OCH_2CH_3 or CH_3 , provided

that X_1 and Y_1 are not both H simul-

30

taneously;

Z is N or CH;

W is O or S; and

B is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$,

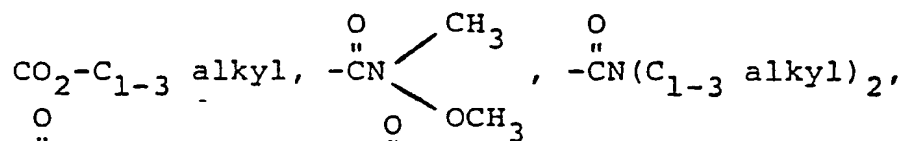
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, CH_2Q , CH-Q where Q is

35



x

6



5

$\text{-}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl}), \overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{NH}_2$, phenyl, phenyl substituted with chlorine, CN, C_{2-4} alkenyl, C_{2-4} alkynyl, OR'_{11} , where R'_{11} is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, or $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$;

provided that:

- 1) when R_2 is OCH_3 , R_3 is CH_3 ;
- 10 2) when R_2 is CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ or $\text{CF}_2\text{CHFCH}_3$, then R_3 is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl;

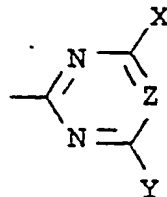
and their agriculturally suitable salts.

15 Preferred in order of increasing preference for reasons of increased activity or ease of synthesis, or both, are

- (1) Compounds of Formula I.
- (2) Compounds of preference (1), wherein $\text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{H}$.
- 20 (3) Compounds of preference (2), wherein $\text{W} = \text{O}$.
- (4) Compounds of preference (3), wherein $\text{R}'_1 = \text{H}$.
- (5) Compounds of preference (4), wherein

25

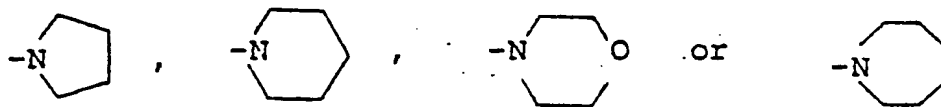
R_6 is



30

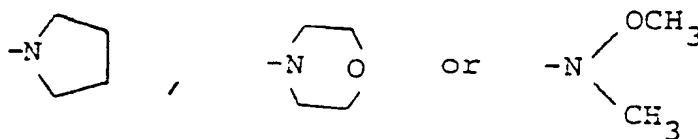
- (6) Compounds of preference (5), wherein A is OCH_2CF_3 or NR_2R_3 and R_2 is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, OCH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ or $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, or NR_2R_3 taken together are

35



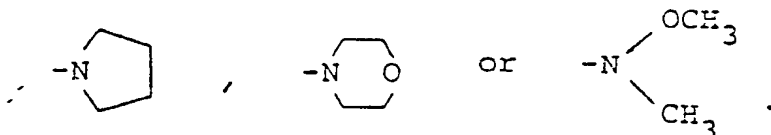
- (7) Compounds of preference (5), wherein R_3 is C_1 - C_4 alkyl or where NR_2R_3 taken together are

5



- (8) Compounds of preference (6), wherein R_3 is C_1 - C_4 alkyl or where NR_2R_3 taken together are

10

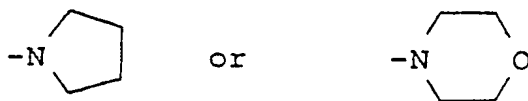


- (9) Compounds of preference (8), wherein R_1 is H, Cl, CF_3 , NO_2 , CH_3 or OCH_3 .

15

- (10) Compounds of preference (9), wherein R_2 is C_1 - C_4 alkyl or NR_2R_3 taken together are

20



- (11) Compounds of preference (10) in which X is CH_3 , OCH_3 or OCH_2CH_3 ; and Y is H, CH_3 , CH_3CH_2 , OCH_2CF_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , $OCH_2CH_2OCH_3$, CH_2OCH_3 , $CH_2CH_2OCH_3$, $N(CH_3)CH_2CN$, $OCH_2CH=CH_2$, or $OCH_2C\equiv CH$.

25

- (12) Compounds of preference (11) in which X is CH_3 , OCH_3 or OCH_2CH_3 ; and Y is CH_3 , OCH_2CF_3 , OCH_3 or OCH_2CH_3 .

30

35

x

8

- Specifically preferred for their high biological activity or favorable ease of synthesis, or both, are
- N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- 5 N'-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N'-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N'-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- 10 N'-[(4,6-Dimethyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N'-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N'-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- 15 N'-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N'-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- 20 N'-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N'-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- 25 N'-[(4,6-Dimethyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- N²-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N¹,N¹-dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenesulfonamide.
- 4-Chloro-N²-(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N¹,N¹-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.
- 30 (2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesulfonate.
- (2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesulfonate.
- 35

x

(2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesulfonate.

5

(2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesulfonate.

10

N'[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N-ethyl-N-methyl-1,2-benzenedisulfonamide.

N-Ethyl-N'-[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N-methyl-1,2-benzenedisulfonamide.

N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N-ethyl-N-methyl-1,2-benzenedisulfonamide.

15

4-Chloro-N'-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.

N,N-Dimethyl-N'-([4-methyl-6-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl)-1,2-benzenedisulfonamide.

20

N-Methyl-N(1-methylethyl)-N'-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-1,2-benzenedisulfonamide.

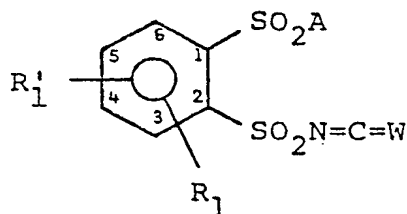
N-Methyl-N(1-methylethyl)-N'-[(4-methyl-6-methoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-1,2-benzenedisulfonamide.

25

N-Methyl-N(1-methylethyl)-N'-[4-methyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-1,2-benzenedisulfonamide.

This invention also relates to novel sulfonyl-isocyanate intermediates of Formula I-B

30



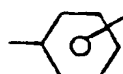
35

I-B

x

10

wherein

A is NR_2R_3 , OCH_2CCl_3 , OCH_2CBr_3 , O  R_a

$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{R}_b$ or OCHR_c where R_a is H, Cl,

5



CH_3 , OCH_3 or NO_2 and R_b is H, F or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl with 0-5F and R_c is CH_3 or CF_3 ;

R_1 is H, Cl, Br, F, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, NO_2 , OCH_3 ,

10

O
 CR_d , CH_2OR_d , CF_3 , $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN ,
 $\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$ or $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$ where n is 0 or 2;

R_1' is H, Cl, F, Br, CH_3 or OCH_3 ;

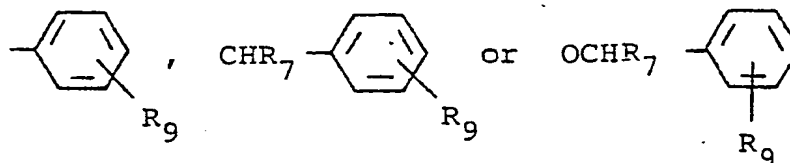
W is O or S;

15

R_2 is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkenyl, $\text{C}_4\text{-C}_7$ cycloalkylalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl substituted with 1-2 CH_3 groups, $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkynyl, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , CF_2CHCF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_2)\text{OCH}_3$, $\text{CHR}_7\text{CO}_2\text{R}_8$ or $\text{CHR}_7\text{CON}(\text{R}_8)_2$, where R_7 is H or CH_3 and R_8 is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, OCH_3 ,

20

25



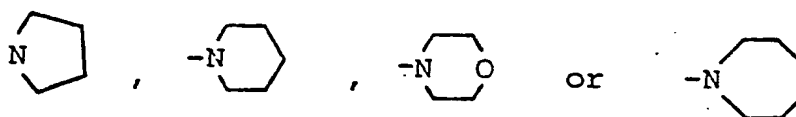
where

R_9 is H, CH_3 , Cl, Br or F;

30

R_3 is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, CH_2CF_3 or $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2 or $\text{CHR}_7\text{CO}_2\text{R}_8$ or NR_2R_3 taken together are

35



x

provided that:

- 1) when R_2 is OCH_3 , R_3 is CH_3 ;
- 2) when R_2 is CF_2CHFC1 ,
 CF_2CHFBr , CF_2CF_2H or
 CF_2CHFCF_3 , then R_3 is
 C_1-C_4 alkyl;
- 3) when R_1 is CN or $N=C=O$, it cannot be
in the 3-position.

5

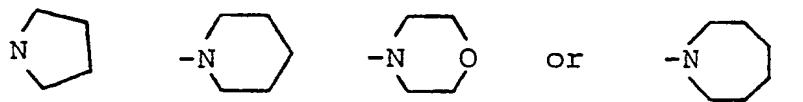
10

Preferred intermediates for reasons of higher
activity and/or lower cost of derived herbicides of
Formula I are:

- 1) Compounds of Formula I-B in which $W = O$.
- 2) Compounds of preference (1) in which $R_1' = H$.
- 3) Compounds of preference (2) wherein A is
 OCH_2CF_3 or NR_2R_3 and R_2 is C_1-C_6 alkyl,
 C_3-C_4 alkenyl, OCH_3 , $CH_2CH_2OCH_3$,
 $CH_2CH(CH_3)OCH_3$ or $(CH_2)_3OCH_3$, or NR_2R_3
taken together are

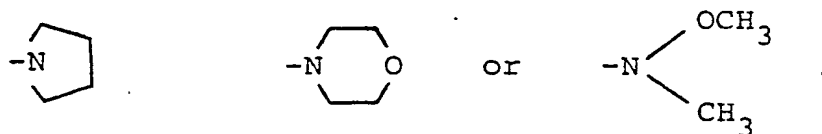
15

20



- 4) Compounds of preference (3), wherein R_3 is
 C_1-C_4 alkyl or where NR_2R_3 taken together are

25



30

- 5) Compounds of preference (4), wherein R_1 is
 H , Cl , CF_3 , NO_2 , CH_3 or OCH_3 .
- 6) Compounds of preference (5), wherein R_2 is
 C_1-C_4 alkyl or NR_2R_3 taken together are

35



x

12

Specifically preferred intermediates for reasons of highest activity and/or lowest cost of desired herbicides of Formula I are:

N,N-Dimethyl-2-(isocyanatosulfonyl)benzenesulfonamide.

5 N-Ethyl-2-(isocyanatosulfonyl)-N-methylbenzenesulfonamide.

2-(Isocyanatosulfonyl)-N-methyl-N-(methylethyl)benzenesulfonamide.

10 N,N-Dimethyl-2-(isocyanatosulfonyl)-4-trifluoromethylbenzenesulfonamide.

2-[(2,2,2-Trifluoroethyl)sulfonyl]benzenesulfonyl isocyanate.

Synthesis

15 Many of the compounds of Formula I may be prepared as shown in Equation 4 by the reaction of an appropriately substituted benzenesulfonyl isocyanate or isothiocyanate with an appropriate aminopyrimidine or aminotriazine. The benzenesulfonyl isocyanate and
20 isothiocyanates are therefore important intermediates for the preparation of the compounds of this invention. The synthesis of these compounds is described in Equations 1-4.

25

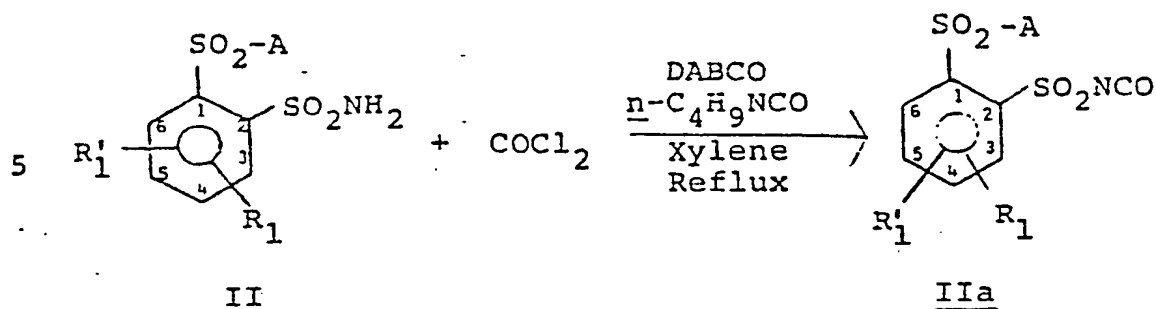
30

35



x

13
Equation 1



wherein

10

A is NR_2R_3 , OCH_2CCl_3 , OCH_2CBr_3 , $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_a$,
 $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{R}_b$ or OCHR_c where

15

R_a is H, Cl, CH_3 , OCH_3 or NO_2 and R_b is
 H, F or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl with 0-5F and R_c is
 CH_3 or CF_3 .

R_1 is H, Cl, Br, F, NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, OCH_3 , CF_3 ,

20

$\text{O}=\text{CR}_d$ or CH_2OR_d where R_d is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl,
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN , $\text{CH}_3\text{S}-\overset{\text{(O)}}{\text{C}}\text{H}_2$ or $\text{CH}_3\text{S}-\overset{\text{(O)}}{\text{C}}\text{H}_2$, where
 n is 0 or 2;

R_1' is H, Cl, F, Br, CH_3 or OCH_3 ;

R_2 is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cyclo-
 alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkenyl, $\text{C}_4\text{-C}_7$ cycloalkyl-
 alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl substituted with
 1-2 CH_3 groups, $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkynyl, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$,

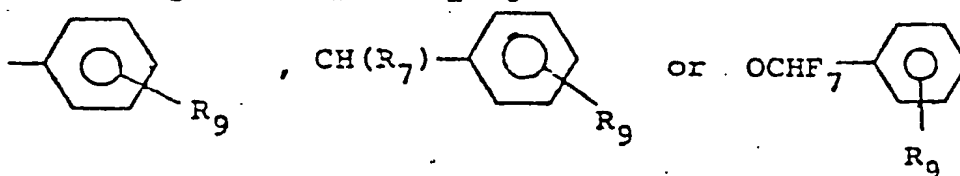
25

$(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CF_2CHFCl ,
 CF_2CHFBr , $\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$, CH_2CF_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, or OCH_3 ,

30

provided that when R_2 is OCH_3 , R_3 is CH_3 ,
 $\text{CH}(\text{R}_7)\text{CO}_2\text{R}_8$ or $\text{CH}(\text{R}_7)\text{CON}(\text{R}_8)_2$, where R_7 is H
 or CH_3 , and R_8 is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl; or R_2 is

35



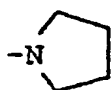
x

14

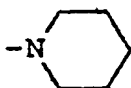
where

 R_9 is H, CH_3 , Cl, Br or F; R_3 is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$,

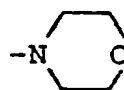
5

where m is 1 or 2, $\text{CH}(\text{R}_7)\text{CO}_2\text{R}_8$, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$,or NR_2R_3 taken together are

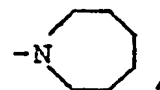
,



,



or



10

provided that when R_2 is CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, or $\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$, then R_3 is C_{1-4} alkyl;Also provided that when R_1 is CN

15

or $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, it cannot be in the

3-position.

20

25

30

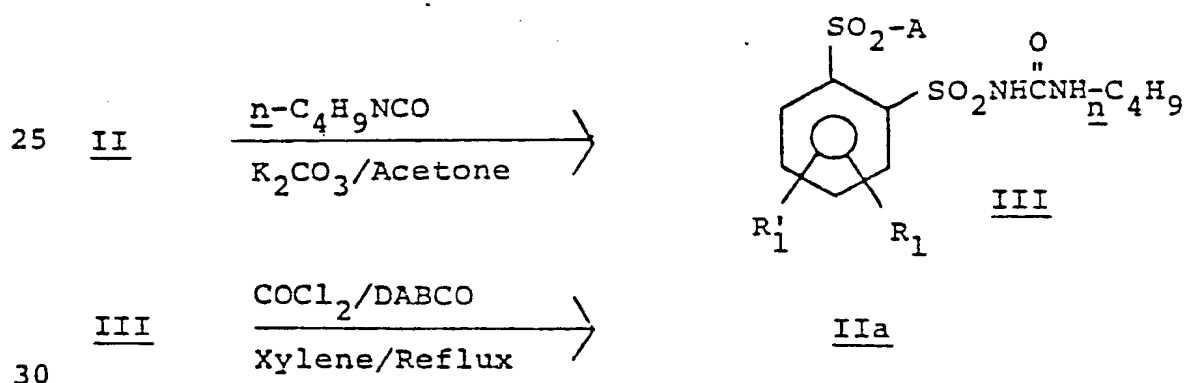
35

The above reaction is carried out by heating a mixture of the appropriate sulfonamide (II), an alkyl isocyanate such as butyl isocyanate and a catalytic amount of a tertiary amine such as 1,4-diaza[2,2,2]bicyclooctane (DABCO) in xylene, or other inert solvent of boiling point $\geq 135^\circ$ to approximately 135° . Phosgene is then added to the mixture over a 1-6 hour period until an excess of phosgene is present as indicated by a drop in the boiling point to less than 130° . The mixture is cooled and filtered to remove a small amount of insoluble by-products. The solvent and the alkyl isocyanate are distilled off in-vacuo leaving a residue of the crude, sulfonyl isocyanate; IIa, which can be used without further purification.

The preparation of the sulfonamides, II, is described in Equation 8.

The sulfonyl isocyanates, IIa, can also be prepared, as shown in Equation 2, by first preparing the n-butylsulfonylureas III; and, reacting the compounds III with phosgene.

Equation 2



wherein

A, R_1 , R'_1 , R_2 and R_3 are as defined in Equation 1.

The compounds III are conveniently prepared by stirring a mixture of the sulfonamides, II, anhydrous potassium carbonate, and n-butyl isocyanate in acetone

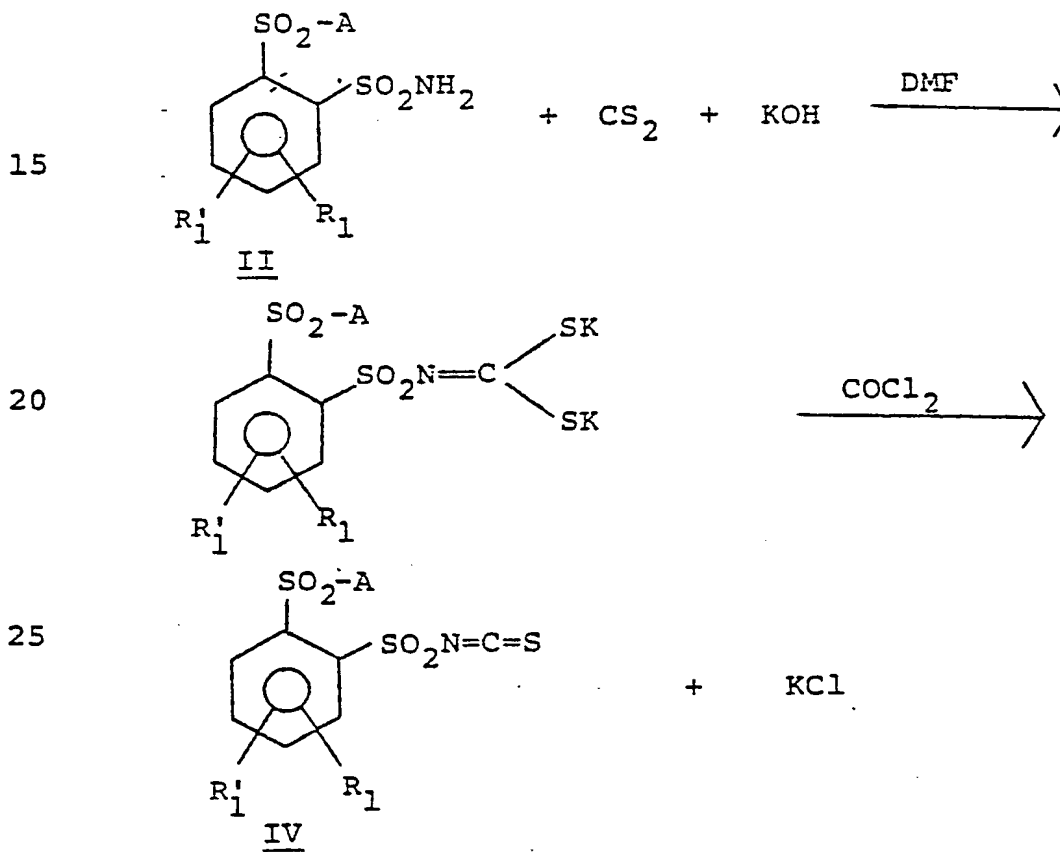
or methyl ethyl ketone at 25-80° until all of the isocyanate has reacted. The products are isolated by quenching in dilute mineral acid or by distilling off the solvent and recrystallizing the residue. The

5 compounds III are treated with phosgene and a catalytic amount of DABCO in refluxing xylene or chlorobenzene in a manner analogous to that described in Equation 1.

Where W = S in Formula 1, the useful isothiocyanate intermediates, IV, are prepared according to

10 Equation 3.

Equation 3



wherein

A, R₁, R₁', R₂ and R₃ are as defined in Equation 1.

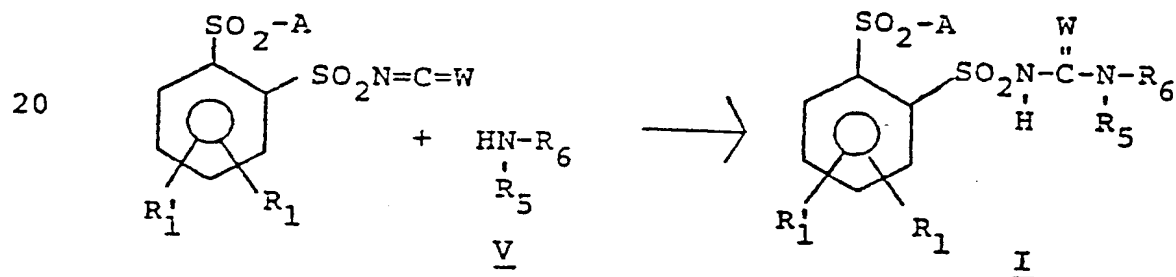
The substituted sulfonamide is dissolved in dimethylformamide (DMF) with an equivalent amount

35 of carbon disulfide, and two equivalents of

potassium hydroxide are added in portions at room temperature. The mixture is stirred for 1-8 hours then diluted with ethyl acetate, ethyl ether, or other similar aprotic solvent to precipitate the dipotassium salt of the dithiocarbamic acid. The salt is isolated and suspended in an inert solvent such as xylene, chloroform, or carbon tetrachloride. Phosgene is added below room temperature and the mixture stirred at room temperature for 1-3 hours. The sulfonylisothiocyanate is isolated by filtering off the precipitated potassium chloride and concentrating the filtrate. These compounds tend to dimerize on standing and therefore should be used soon after preparation.

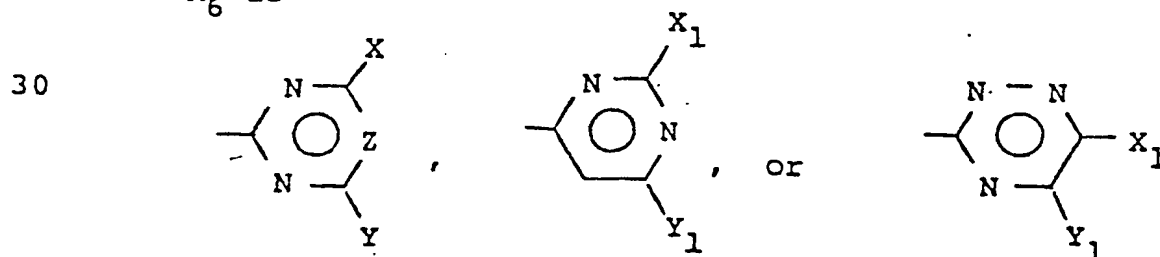
Compounds of Formula I can be prepared by the reaction described in Equation 4.

Equation 4



wherein

- 25 A, R₁, R₁', R₂ and R₃ are as defined in Equation 1;
 W is oxygen or sulfur;
 R₅ is H or methyl;
 R₆ is



and

- 35 X is H, CH₃, CH₃O or CH₃CH₂O;

x

18

Y is Cl, Br, H, C₁-C₃ alkyl, CF₃, NHCH₃,
 N(CH₃)₂, OCH₂CF₃, OCH₃, OCH₂CH₃, SCH₃, CH₂CN,
 NCH₂CN, CH₂CH₂CN, CH₂Cl, N₃, OCH₂CH=CH₂,
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$

5

OCH₂C≡CH or O(CH₂)_pOR₁₀, where

P is 2 or 3 and R₁₀ is CH₃ or CH₃CH₂, or
 Y is CH₂CH₂OCH₃, CH₂OCH₃, OCH(R₇)CO₂R₁₁ or
 OCH(R₇)CON(R₈)₂, CO₂R₁₁ and CH₂CO₂R₁₁,
 R₇ and R₈ are as previously defined; and
 10 R₁₁ is H or C₁-C₃ alkyl;

X₁ is H, OCH₃ or CH₃;

Y₁ is H, OCH₃, OCH₂CH₃ or CH₃, provided that

X₁ and Y₁ are not both H simultaneously; and

Z is N or CH.

15

The reaction of Equation 4 is best carried out in
 inert aprotic solvent such as methylene chloride,
 tetrahydrofuran, acetonitrile at a temperature between
 20 and 80°. A catalytic amount of DABCO may be used
 to accelerate the reaction. In the cases in which the
 20 products are insoluble in the reaction solvent, they
 may be isolated by simple filtration. When the pro-
 ducts are soluble in the reaction solvent they are
 isolated by evaporation of the solvent and trituration
 of the residue with solvents such as 1-chlorobutane
 25 ethylether, or methanol and filtration.

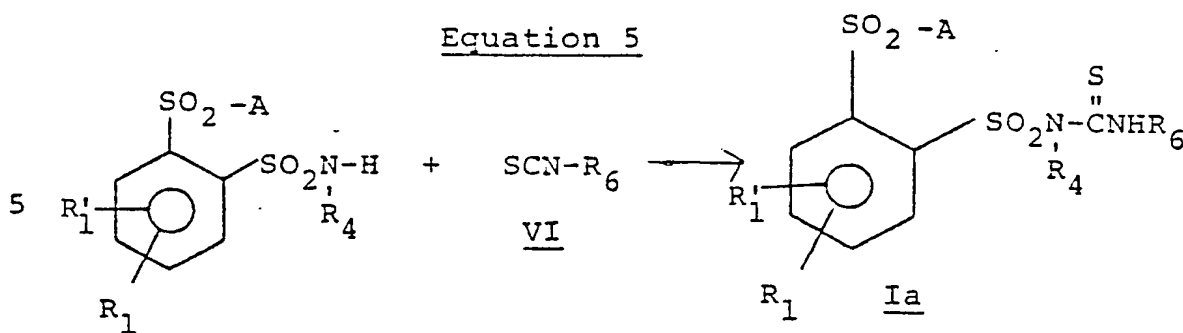
Compounds of Formula 1 in which W = S and R₅ = H
 can also be prepared by the reaction shown in
 Equation 5.

30

35

x

19

Equation 5

wherein

10 A , R_1 , R_1' , R_2 , R_3 and R_6 are as defined in Equations 1-4, and R_4 is H or CH_3 .

The reaction of Equation 5 is best carried out by suspending the sulfonamide, the isothiocyanate and an equivalent of a base such as anhydrous potassium carbonate in a solvent such as acetone, methyl ethyl ketone, acetonitrile or ethyl acetate. The reaction is stirred at $25\text{-}80^\circ$ for 1 to 24 hours. In some cases, the product precipitates from the reaction mixture and can be filtered off, suspended in dilute mineral acid, filtered again and washed with cold water. If the product does not precipitate, it can be isolated by evaporation of the solvent, trituration of the residue with dilute mineral acid and filtering off the insoluble product.

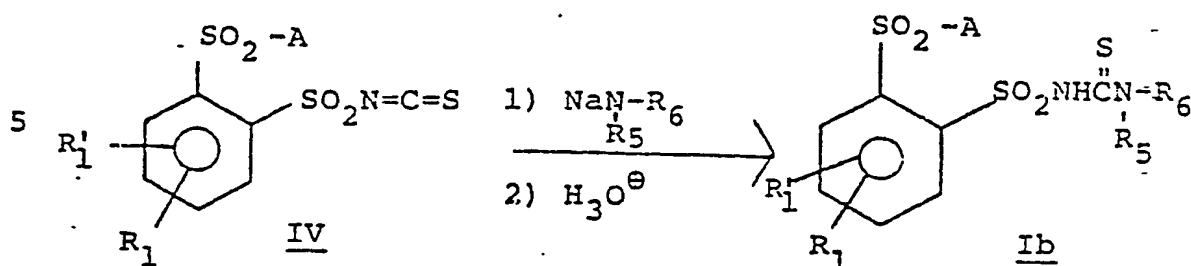
The heterocyclic isothiocyanates, VI , which are used in the procedure of Equation 5 are prepared according to the method of Japan Patent Application Pub. Kokai 51-143686, June 5, 1976; or that of W. Abraham and G. Barnikow, Tetrahedron 29, 691-7 (1973) both of which are herein incorporated by reference.

Compounds of Formula 1 in which $\text{W} = \text{S}$ and $\text{R}_4 = \text{H}$ can also be prepared by the procedure shown in Equation 6.

35

x

20
Equation 6



wherein

10 A, R₁', R₁-R₆ are as defined in Equations 1-5.

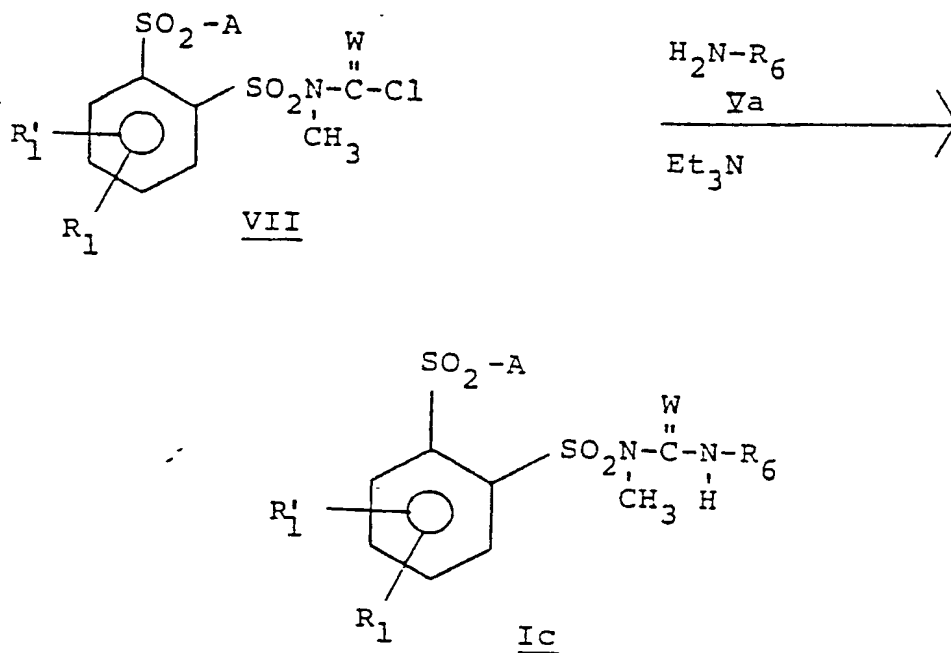
In the procedure of Equation 6, the aminotriazine or aminopyrimidine is added to a suspension of sodium hydride in dimethylformamide (DMF) or tetrahydrofuran (THF) and allowed to stir at room temperature for 1-4 hours. The resulting salt solution or suspension is then added to a solution of the sulfonyl isothiocyanate, in DMF or THF and allowed to stir at room temperature for 1-4 hours. The product is isolated by quenching the reaction mixture in excess dilute mineral acid and filtering off the insoluble product; or by first evaporating the solvent off and triturating the residue in dilute mineral acid and collecting the solid product.

Alternatively, compounds of Formula I in which R₄ is a methyl group may be prepared by the procedure shown in Equation 7.

30

35

21
Equation 7



wherein

A, R₁', R₁-R₆ and W are as defined in Equations 1-6.

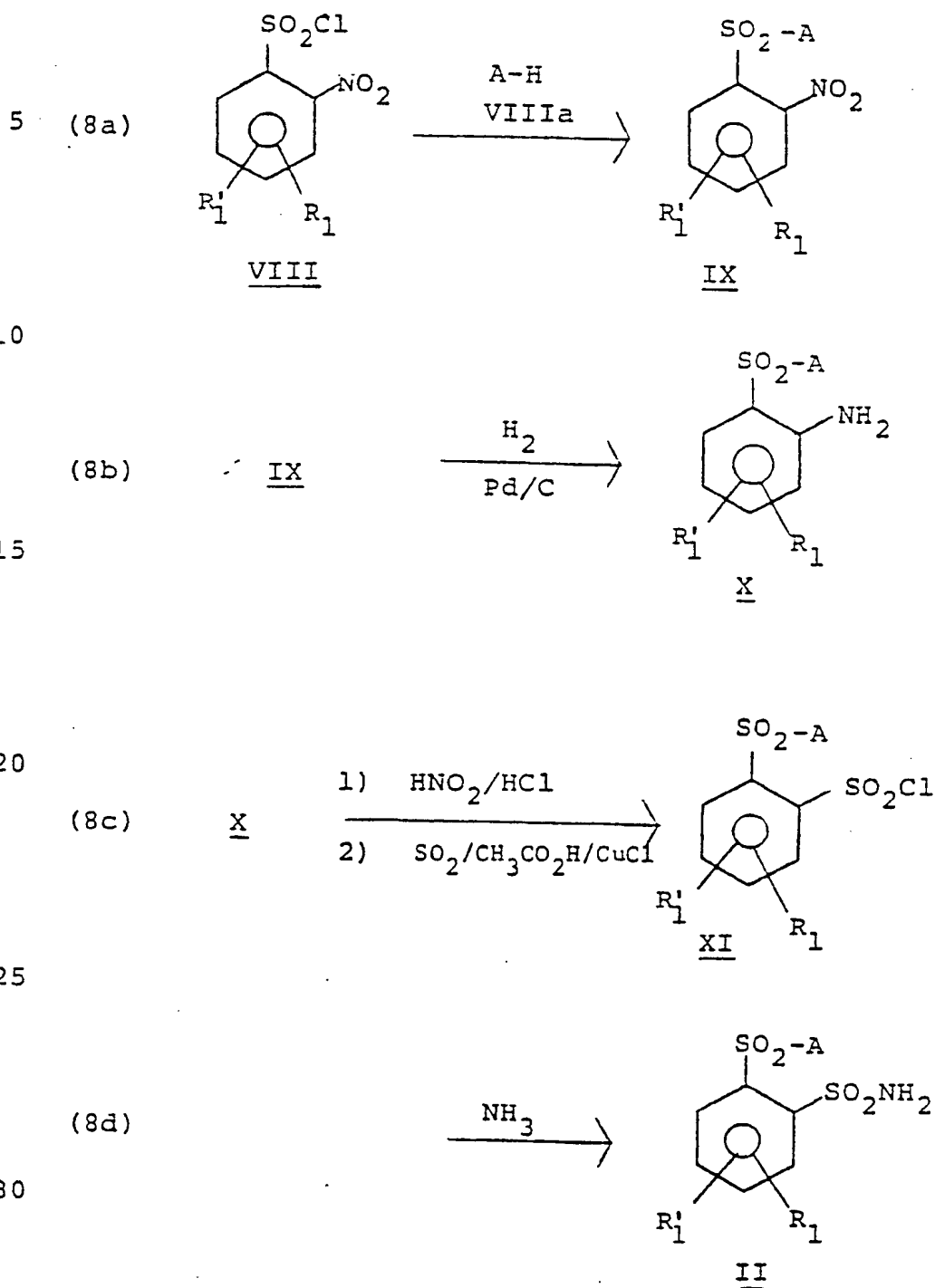
The reaction of Equation 7 can best be carried out by adding an equivalent of an acid acceptor, such as triethylamine, pyridine, or potassium carbonate, to a mixture of the chloride VII, and the aminoheterocyclic, 5 Va, in an inert organic solvent such as tetrahydrofuran, methylene chloride or acetonitrile. Temperatures of 20-80° may be employed. Soluble products can be isolated by filtering off the precipitated salts and concentration of the filtrate. Insoluble products can be 10 filtered off and washed free of salts with water.

The chlorides of Formula VII can be prepared by phosgenation or thiophosgenation of the N-methyl-sulfonamide salts. The sulfonamide salt is added to an excess of phosgene or thiophosgene in an inert 15 organic solvent, such as tetrahydrofuran or methylene chloride. After removal of the excess phosgene, the chloride VII can be isolated or reacted in-situ with the aminoheterocycle Va.

2-Aminopyrimidines are described by D. J. Brown 20 in "The Pyrimidines", Vol. XVI of "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Interscience, New York, and London. The 2-amino-1,3,5-triazines are reviewed by K. R. Huffman, in "The Triazines" of this same series. The synthesis of triazines is also described in 25 U.S. Patent 3,154,547, and by H. R. Huffman and F. C. Schaeffer, J. Org. Chem. 28, 1816-1821 (1963). All of the above are herein incorporated by reference.

The benzenesulfonamides of Formula II; which are the starting materials in Equations 1, 2 and 30 3, can be prepared by the four step procedure described in Equation 8.

23

Equation 8

wherein

35 A, R₁['], R₁, R₂, and R₃ are as defined in Equations 1-7,
with the exception that R₁ cannot be NO₂.

In step 8a, the o-nitrobenzenesulfonyl chloride in Formula VIII, which are well-known in the art, are treated with an amine or an alcohol of Formula VIIIA in an inert organic solvent such as methylene chloride, ethyl ether, or tetrahydrofuran at 0-50°. When VIIIA is an amine, it may be taken in excess to act as an acid acceptor; or, alternatively, a tertiary amine such as triethylamine or pyrimidine may be used as an acid acceptor. When VIIIA is an alcohol, a tertiary amine such as triethylamine or pyridine must be used as an acid acceptor. The by-product amine hydrochloride is filtered off or washed out of the solvent with water and the product isolated by evaporation of the solvent.

The reduction described in step 8b is accomplished by treating a solution of the compounds of Formula IX, in a solvent such as ethanol, ethyl acetate, or DMF, in a pressure vessel, with 100-1000 pounds per square inch of hydrogen at 80-150° in the presence of a hydrogenation catalyst such as 5-10% palladium absorbed on carbon. When the theoretical amount of hydrogen has been absorbed, the solution is cooled and the catalyst is removed by filtration. The product is then isolated by evaporation of the solvent.

In the case where $R_1 = NO_2$, the reduction of step 8b can be accomplished using ammonium sulfide or sodium hydrosulfide instead of catalytic hydrogenation. This type of procedure is described in Organic Synthesis Coll. Vol. III, pgs. 242-3, John Wiley and Sons, Inc., New York and London (1955), the disclosure of which is herein incorporated by reference.

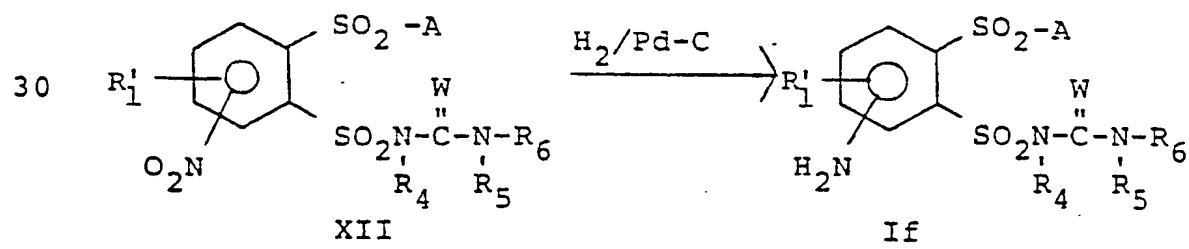
The diazotization and coupling with sulfur dioxide, described in step 8c, is accomplished in the following manner. A solution of the aniline of Formula X in a mixture of concentrated hydrochloric

acid and glacial acetic acid is treated with a solution of sodium nitrite in water at -5 to 0° . After stirring for 10-15 minutes at 0° to insure complete diazotization, this solution is added to a mixture
 5 of an excess of sulfur dioxide, and a catalytic amount of cuprous chloride in glacial acetic acid at $0-5^{\circ}$. The temperature is kept at $0-5^{\circ}$ for $1/4$ to 1 hour then raised to $20-25^{\circ}$ and held at that temperature for
 10 excess of ice water. The sulfonyl chloride products, XI, can be isolated by filtration or by extraction into a solvent such as ethyl ether or methylene chloride followed by evaporation of the solvent.

The amination described in step 8d is conveniently
 15 carried out by treating a solution of the sulfonyl chloride of Formula XI with an excess of anhydrous ammonia in a solvent such as ethyl ether or methylene chloride at $0-25^{\circ}$. If the product sulfonamide, II, is insoluble it may be isolated by filtration followed by
 20 washing out the salts with water. If the product sulfonamide is soluble in the reaction solution, it may be isolated by filtering off the precipitated ammonium chloride and evaporation of the solvent.

Compounds of Formula 1 in which $R_1 = NH_2$ can be
 25 prepared by the reaction shown in Equation 9.

Equation 9



wherein

35 A, R'_1 , R_2-R_6 and W are as defined in Equations 1-8.

The reduction described in Equation 9 is accomplished by treating a solution of the compounds of Formula XII in a solvent such as ethyl acetate or DMF in a pressure vessel, with 100-1000 pounds per square inch of hydrogen at 80-150° in the presence of a suitable hydrogenation catalyst such as 5-10% palladium absorbed on carbon. When the theoretical amount of hydrogen has been absorbed, the solution is cooled and the catalyst is removed by filtration. The product is then isolated by evaporation of the solvent.

15

20

25

30

35



Compounds of Formula I can also be prepared by the method described in Equation 10.

Equation 10

5

10

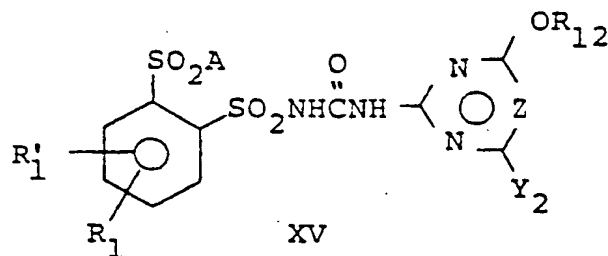
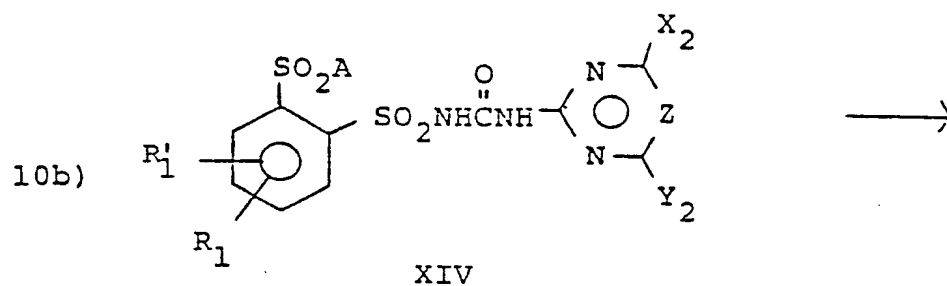
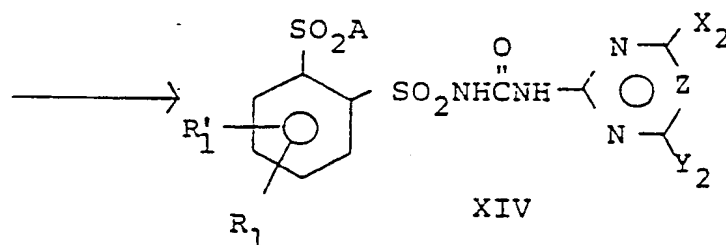
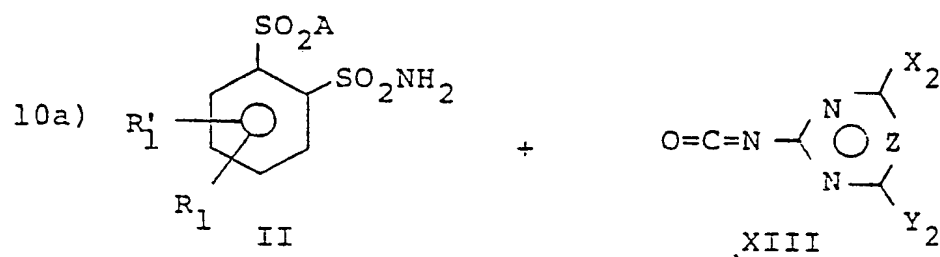
15

20

25

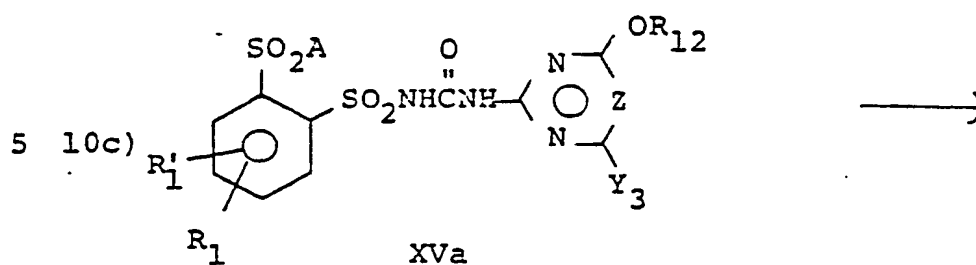
30

35



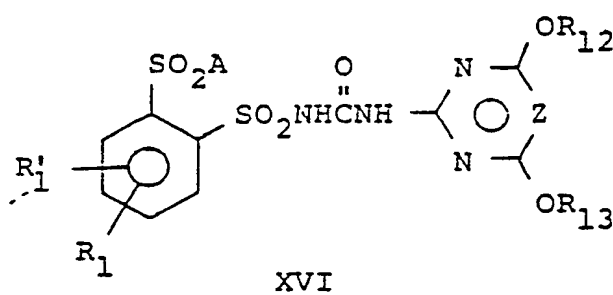
x

28



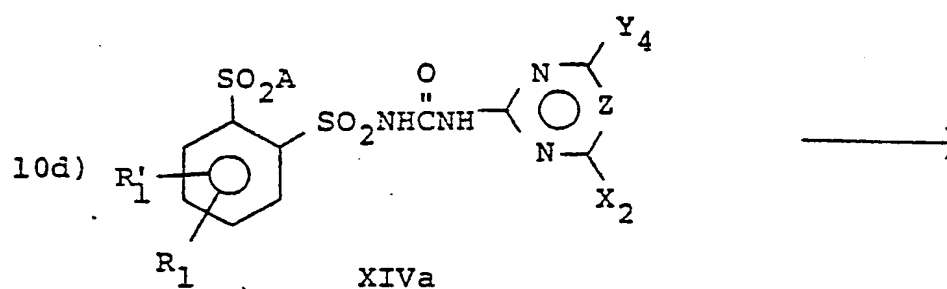
10

15

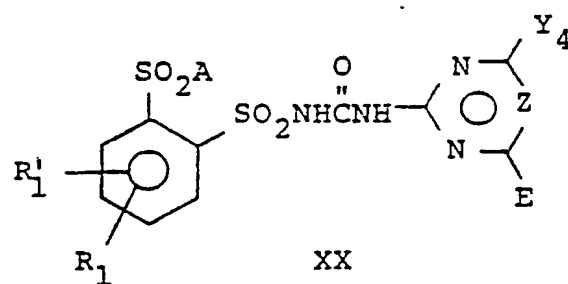


20

25



30



35

x

29

wherein

A, R_1 , and R_1' are as described in Equation 1;

- R_{12} is methyl, ethyl, $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CO}_2\text{CH}_3$ or $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$;
 5 R_{13} is methyl or ethyl;
 X_2 is Cl or Br;
 Y_2 is H, Cl, Br, methyl, ethyl or CF_3 ;
 Y_3 is Cl or Br;
 Y_4 is methyl, ethyl or CF_3 ; and
 10 E is $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ or $\text{CH}_3\text{S}-$.

Reaction Step (10a)

In Reaction Step (10a), an aromatic sulfonamide of Formula II is contacted with a heterocyclic isocyanate of Formula XIII to yield an N-(halohetero-
 15 cyclicaminocarbonyl)aromatic sulfonamide of Formula XIV.

The heterocyclic isocyanates used in Reaction (10a) may be prepared according to methods described in Swiss Patent 579,062, U.S. Patent 3,919,228,
 20 U.S. Patent 3,732,223 and Angew Chem. Int. Ed. 10, 402 (1976), the disclosures of which are herein incorporated by reference.

The aromatic sulfonamide and the heterocyclic isocyanate are contacted in the presence of an inert
 25 organic solvent, for example, acetonitrile, tetrahydrofuran (THF), toluene, acetone or butanone. Optionally, a catalytic amount of a base, such as 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), potassium carbonate, sodium hydride or potassium tert-butoxide, may be
 30 added to the reaction mixture. The quantity of base constituting a catalytic amount would be obvious to one skilled in the art. The reaction mixture is preferably maintained at a temperature of about 25 to 110°C, and the product can generally be recovered
 35 by cooling and filtering the reaction mixture. For

x

30

reasons of efficiency and economy, the preferred solvents are acetonitrile and THF, and the preferred temperature range is about 60 to 85°C.

Reaction Steps (10b) and (10c)

5 In Reaction Steps (10b) and (10c), one or two of the halogen atoms on the heterocyclic ring of the compound of Formula XIV is displaced by a nucleophilic species. Generally, this may be done by contacting the compound of Formula XIV either
10 with alkanol, $R_{12}OH$, or with alkoxide, $-OR_{12}$, where R_{12} is as defined above.

 Thus, in Reaction Step (10b), a compound of Formula XIV, substituted with one displaceable group, can be contacted with at least one equivalent of
15 alkanol, $R_{12}OH$. This reaction is sluggish, however, and it is preferred to contact the compound of Formula XIV with at least two equivalents of alkoxide, $-OR_{12}$. The alkoxide can be provided in a number of ways:

20 (a) The compound of Formula XIV can be suspended or dissolved in an alkanol solvent, $R_{12}OH$, in the presence of at least two equivalents of alkoxide, $-OR_{12}$. The alkoxide can be added
25 directly as alkali metal or alkaline earth metal alkoxide or can be generated by the addition to the alkanol solvent of at least two equivalents of a base capable of generating alkoxide from the solvent. Suitable
30 bases include, but are not limited to, the alkali and alkaline earth metals, their hydrides and tert-butoxides. For example, when R_{12} is
35 methyl, the compound of Formula XIV

x

31

could be suspended or dissolved in methanol in the presence of two equivalents of sodium methoxide.

5

Alternatively, two equivalents of sodium hydride could be used in place of the sodium methoxide.

10

(b) The compound of Formula XIV can be suspended or dissolved in an inert solvent in the presence of at least two equivalents of alkoxide, $-OR_{12}$. Suitable inert solvents include, but are not limited to, acetonitrile,

15

THF and dimethylformamide. The alkoxide may be added directly as alkali metal or alkaline earth metal alkoxide or may be generated from alkanol and a base as described in (a) above. For example, when R_{12} is methyl, the compound of Formula XIV could be suspended or dissolved in THF in the presence of two equivalents of sodium methoxide. Alternatively, two equivalents each of methanol and sodium hydride could be used instead of sodium methoxide.

20

25

For reasons of economy and efficiency, procedure (a) is the more preferred method.

30

It should be noted that two equivalents of alkoxide are required for Reaction Step (10b) whereas only one equivalent of alkanol is needed for the same process. This difference is due to the reaction which is believed to occur between the alkoxide and the sulfonyl nitrogen of the sulfonamide of Formula XIV. When alkoxide is used, the first equivalent of alkoxide removes a proton from the sulfonyl nitrogen,

35

x

32

and it is only the second equivalent which effects displacement of the halogen. As a result, two equivalents of alkoxide are required. The resulting salt must be acidified, e.g., with sulfuric, hydrochloric or acetic acid, to yield a compound of Formula XV. Applicant, of course, does not intend to be bound by the mechanism described above.

In Reaction Step (10c) a compound of Formula XVa, substituted with at least one displacement group, is contacted with either one equivalent of alkanol, $R_{13}OH$, or with two equivalents of alkoxide, $-OR_{13}$ where R_{13} is as described above. The compound of Formula XVa is prepared according to Reaction Step (10b) from a compound of Formula XV where Y_2 is Cl or Br. When alkoxide, $-OR_{13}$ is used, it may be provided in either of the methods described above in connection with Reaction Step (10b), and the resulting salt can be acidified to yield a compound of Formula XVI.

When $R_{12} = R_{13}$, Reaction Steps (10b) and (10c) may be combined. Thus, a compound of Formula XIV may be contacted either with at least two equivalents of alkanol, $R_{13}OH$, or with at least three equivalents of alkoxide, $-OR_{13}$.

When a compound of Formula XIV contains two displaceable groups, i.e., both X_2 and Y_2 are Cl or Br, certain reaction conditions will favor displacement of only one of the group. These conditions are the use of low temperatures and, when alkoxide is used, the slow addition of the stoichiometric amount of alkoxide or alkoxide-generating base to the medium containing the compound of Formula XIV.

When alkoxide is used, both Reaction Steps (10b) and (10c) are preferably run at temperatures within the range of about -10° to $80^\circ C$, the range of about 0° to $25^\circ C$ being more preferred. Reaction Steps

x

33

(10b) and (10c) are more sluggish when alkanol is used instead of alkoxide, and more drastic conditions are required for the reaction to go to completion. Thus, higher temperatures, up to and including the boiling point of the alkanol itself, are required.

Reaction Step (10d)

Reaction Step (10d) involves the displacement of the halogen atom in a compound of Formula XIVA by dimethylamino or methylthio nucleophiles. The starting material, a compound of Formula XIVA, is prepared according to Reaction Step (10a), and Y_4 is limited to C_1-C_2 alkyl and CF_3 .

For this reaction, the compound of Formula XIVA is suspended or dissolved in an inert solvent, such as acetonitrile or THF. At least one equivalent of the nucleophilic species and at least two equivalents of a base are then contacted with the starting material. The first equivalent of base is believed to neutralize the sulfonamido proton. The second equivalent of base generates mercaptide or $-N(CH_3)_2$ from the mercaptan or the dialkylamine. Suitable bases include sodium hydride, sodium methoxide and sodium hydroxide.

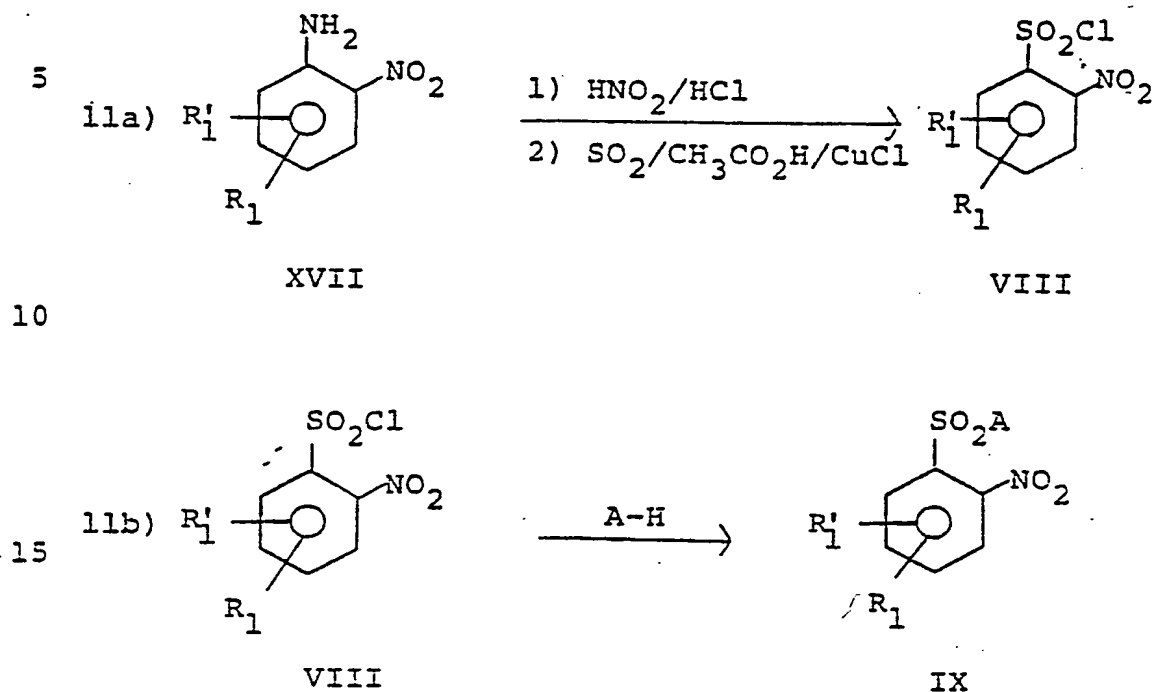
Suitable reaction temperatures are within the range of about -10° to $80^\circ C$, with a range of about 0° to $25^\circ C$ being preferred. The product may be isolated by dilution of the reaction mixture with water, mild acidification and filtration.

Compounds of Formula IX, which are intermediates in the preparation of the compounds of Formula II - as described in Equation 8, can also be prepared by the procedures shown in Equations 11 and 12.

35

x

34

Equation 11

20 wherein

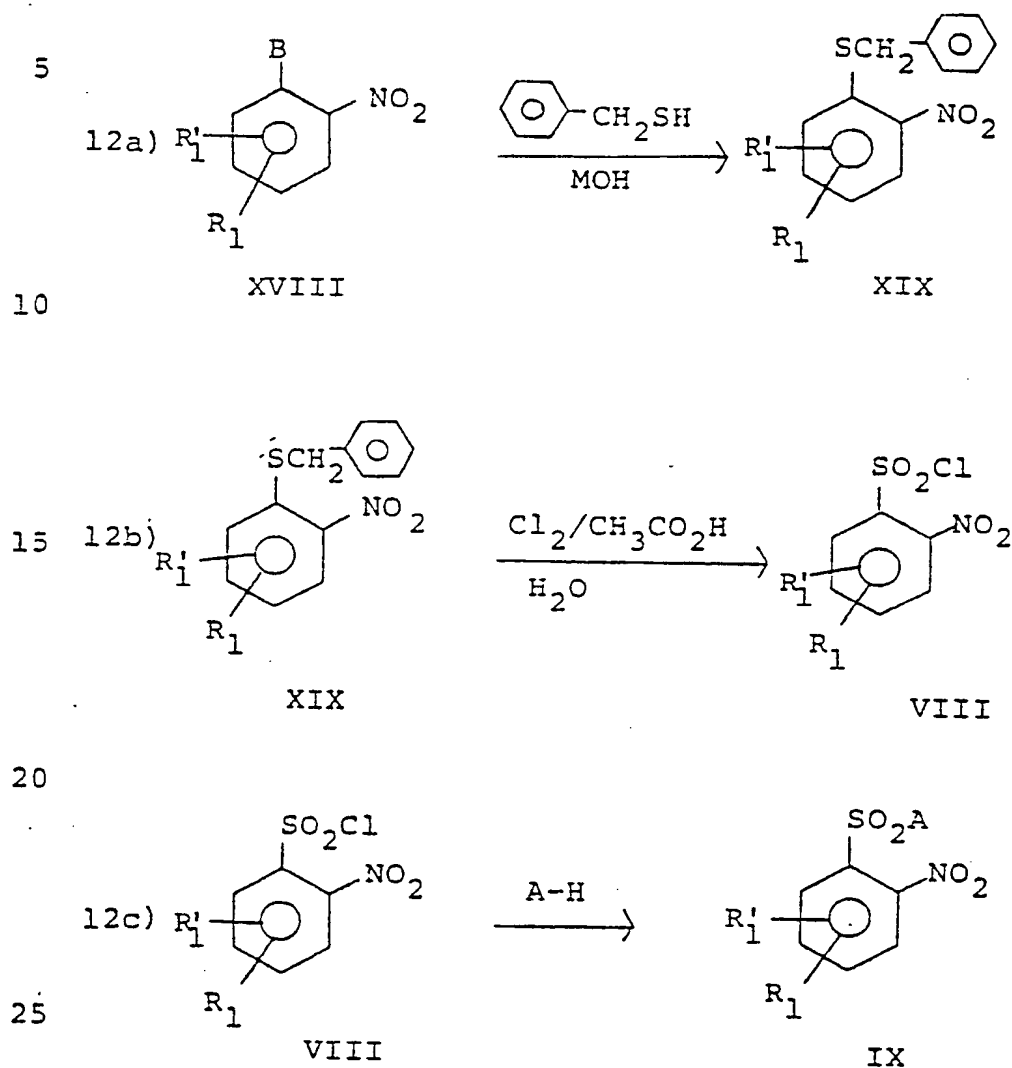
A, R₁ and R₁' are as described in Equation 1.

The o-nitroanilines of Formula XVII are well known in the art. The method of converting compounds XVII to compounds VIII is analogous to that described in Equation (8c). The procedures for converting compounds VIII to compounds IX are described in Equation (8a).

30

35

BAD ORIGINAL

Equation 12

wherein

A, R₁, and R₁' are as described in Equation 1;

B is Cl or Br; and

M is Na or K.

In Step (12a), the compounds of Formula XVIII, which are well known in the art, are reacted with benzyl mercaptan in the presence of an equivalent amount of a base such as sodium or potassium hydroxide.

The preferred solvent for this reaction is an alcohol

x

such as methyl, ethyl or isopropyl alcohol. The reaction can be carried out at temperatures between 25 and 80° but temperatures of 50-80°C are preferred. The products of Formula XIX are isolated by cooling
5 the reaction mixture to 0-20°, filtering off the precipitated product, and washing this solid with water to remove the by-product alkali halide.

In Step (12b), the compound of Formula XIX is suspended in a mixture of 85-95% acetic acid
10 and 5-15% water. This suspension is treated with at least three molar equivalents of chlorine at 0-20°. When a clear solution is obtained, the reaction solution is quenched in an excess of ice water and extracted with a solvent such as methylene
15 chloride, chloroform or 1-chlorobutane. The products of Formula VIII are isolated by concentrating this solvent extract in vacuo to remove the solvent and the by-product benzyl chloride. The products are
20 oils or low melting solids and may be used directly in the next step or recrystallized first from such solvents as cyclohexane or 1-chlorobutane.

25

30

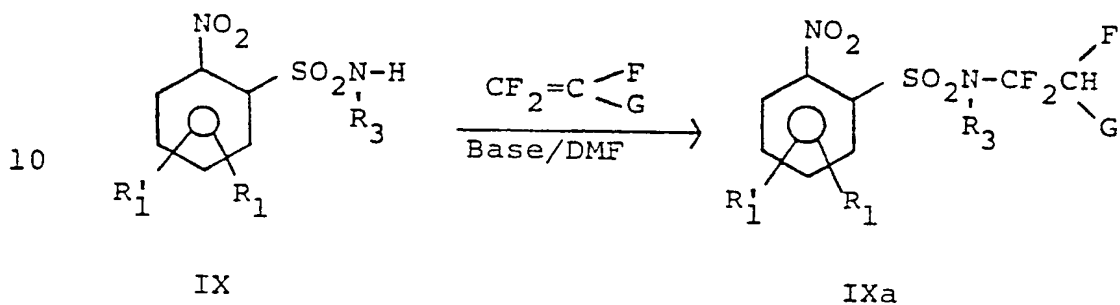
35

x

37

Compounds of Formula IX, in which A includes certain fluoroalkylamine moieties can also be prepared by the procedure shown in Equation 12a.

5

Equation 12a

15 wherein

R_1 and R_1' are as previously described; R_3 is C_1 - C_4 alkyl, and G is F, Cl, Br or CF_3 .

20

25

30

35

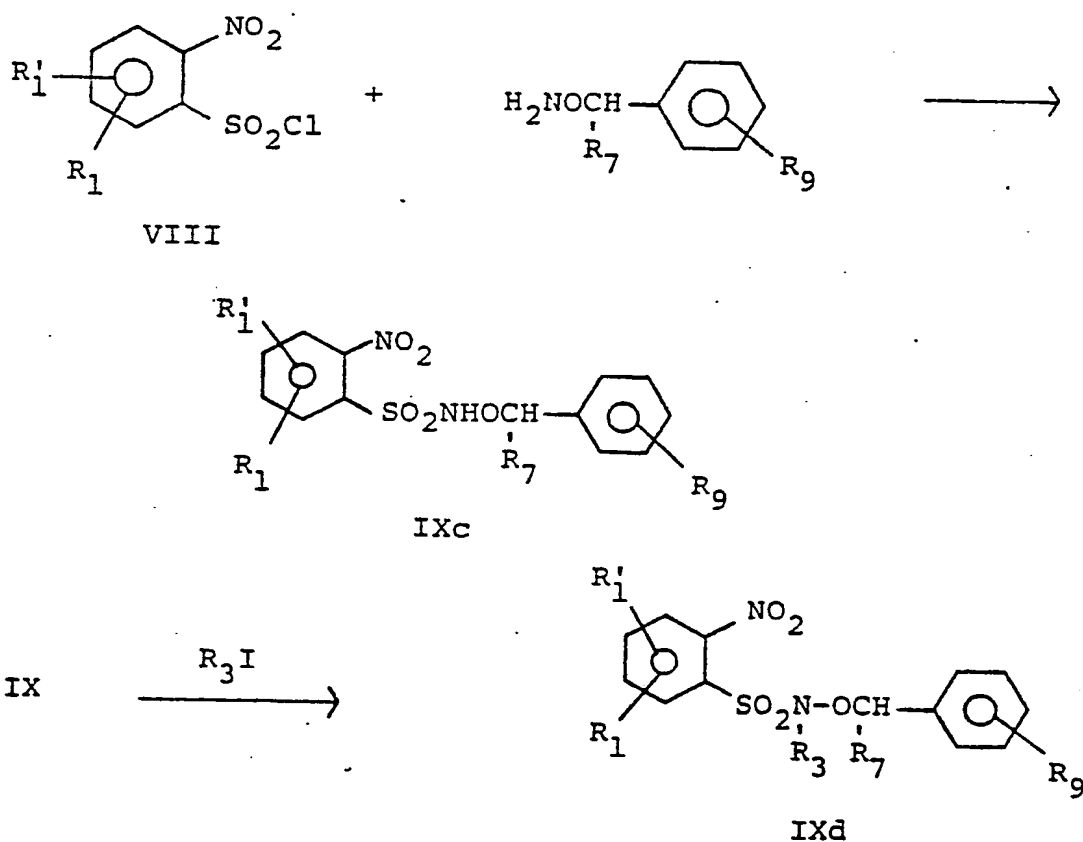
x

38

The reaction described in Equation 12a is accomplished by heating a mixture of the sulfonamide IX, one or two equivalents of the fluoroolefin and a catalytic amount of base in dimethylformamide solution in a pressure vessel at a temperature of between 60 and 130° until a pressure drop is no longer observed. Appropriate bases for this reaction include potassium hydroxide, sodium hydroxide, sodium hydride and sodium metal. The products of the reaction are isolated by quenching the reaction mixture in a large excess of water and extraction with *n*-butyl chloride or diethylether. Evaporation of the solvent yields the desired sulfonamides IXa as viscous oils.

Compounds of Formula IX in which A includes a benzyloxyamine group may also be prepared by the procedure described in Equation 12b.

Equation 12b



x

39

wherein

R_1 , R'_1 , R_3 , R_7 and R_9 are as previously described.

In the first step of Equation 12b, a sulfonyl chloride of Formula XIII is reacted with an appropriate benzyloxyamine, taken in excess to act as an acid acceptor, in diethyl ether or tetrahydrofuran solution at 0-10°. The reaction is completed by stirring at ambient temperature for 4-24 hours. The solvent is evaporated and the product sulfonamide IXc purified by washing the residue with water to remove the by-product amine hydrochloride.

In the second step of Equation 12b, the sulfonamide of Formula IXc is stirred at ambient temperature for 18-24 hours with an excess of both an alkyl iodide and anhydrous potassium carbonate or sodium carbonate in acetone or 2-butanone solution. The solvent is evaporated and the residue partitioned between methylene chloride and water. Concentration of the methylene chloride solution affords the compounds of Formula IXd as pale yellow oils.

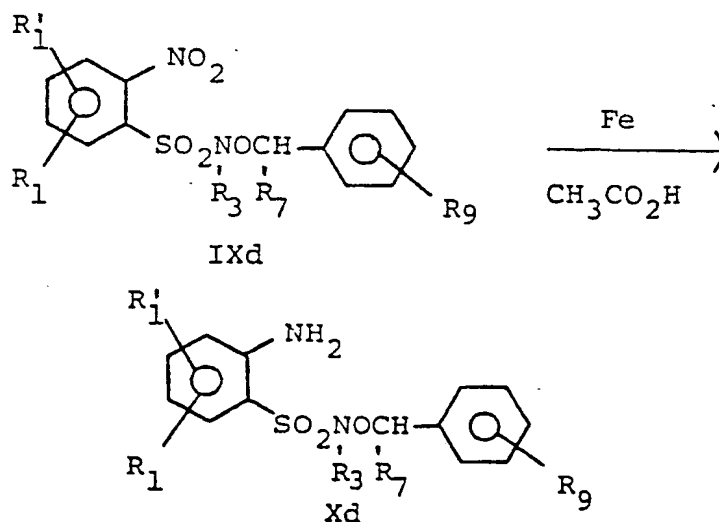
The compounds of Formula IXd may be converted to compounds of Formula Xd by the procedure described in Equation 12c.

Equation 12c

25

30

35



x

40

wherein

R_1 , R'_1 , R_3 , R_7 and R_9 are as previously described.

The conversion in Equation 12c is accomplished in the following manner: A solution of the nitro compound IXd in 90% aqueous acetic acid is treated with an excess of iron powder (5 g - atom/mole of IXd) at 80-90° in several portions. After heating an additional 20 minutes, charcoal is added and the solution filtered through Celite® and concentrated in-vacuo.

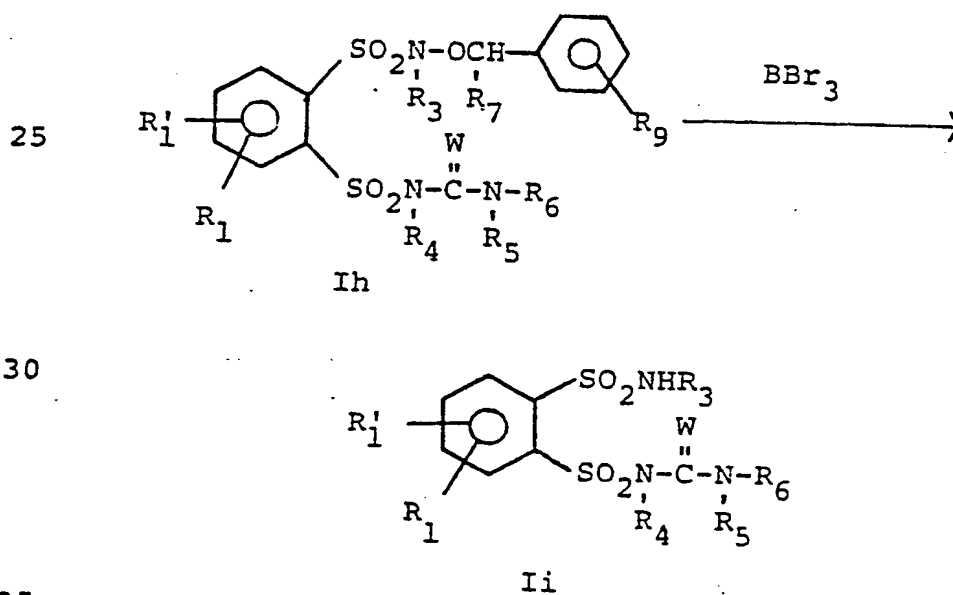
The residue is made strongly alkaline with 20% sodium hydroxide then extracted with methylene chloride. Concentration of the organic solution yields the anilines of Formula Xd as viscous oils.

The compounds of Formula Xd may be converted to the compounds of Formula I by the procedures described in Equations 1-8.

Compounds of Formula I in which R_2 is hydrogen may be prepared by the procedure described in Equation 12d.

20

Equation 12d



x

41

wherein

R_1 , R'_1 , R_5 - R_9 and W are as described previously.

5 In the reaction of Equation 12d, an excess of boron tribromide is added to a suspension of the compound of Formula 1h in a solvent such as benzene, toluene or xylene at ambient temperature. The reaction may be completed by stirring at room temperature or it may be necessary to heat the reaction mixture up to 138° for up to 24 hours. After completion, the reaction
10 is quenched by the addition of water and the product triturated with hexane. The products of Formula 12i are solids and are isolated by filtration.

The conversion of compounds VIII to compounds IX is described in Equation (8a).

15 Compounds of Formula I in which R_1 is $-N=C=O$,

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHCNHR}_d \end{array} \text{ and } \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHCOR}_d \end{array}$$
 can be prepared by the procedures described in Equation 13.

20

25

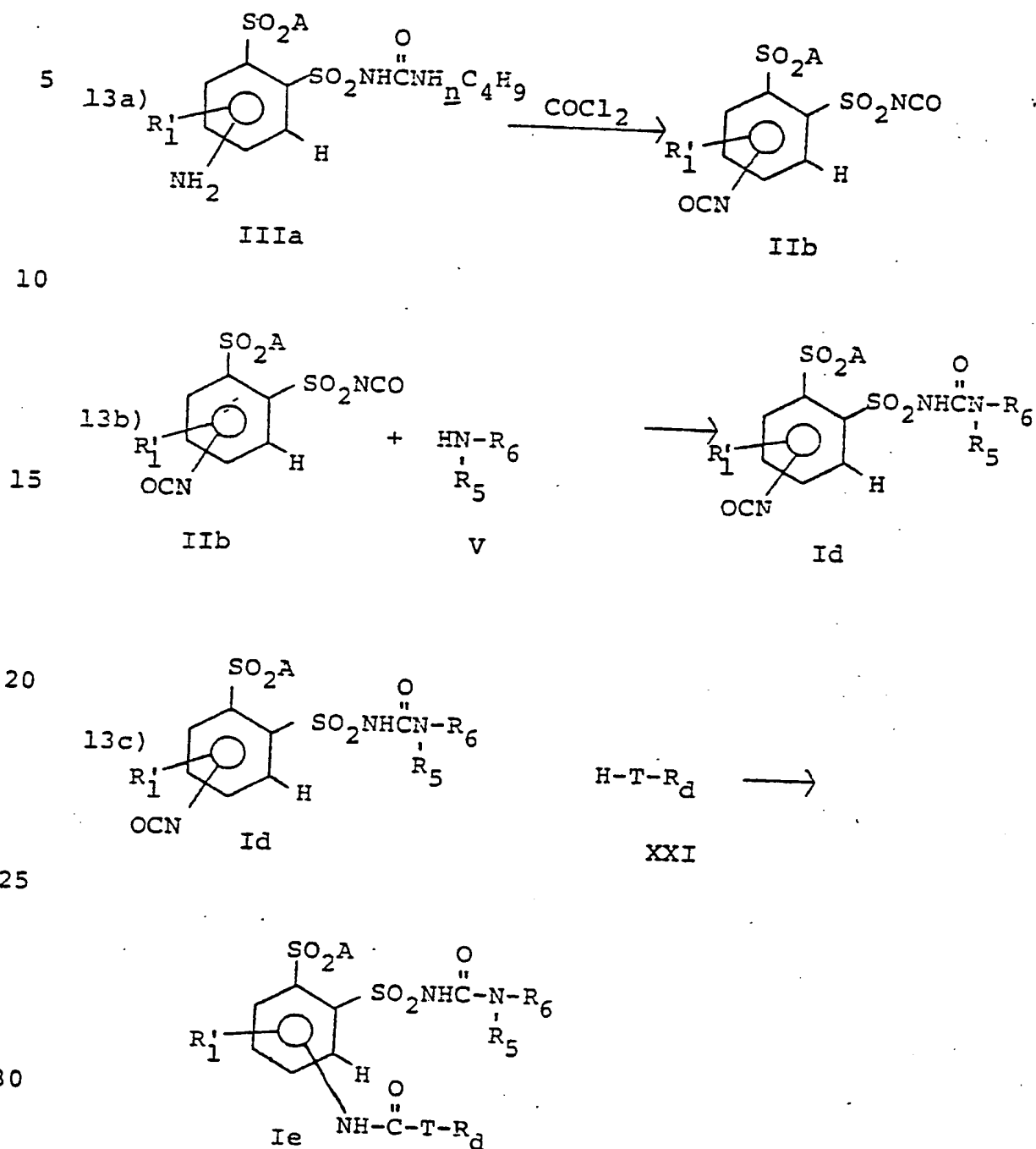
30

35



x

42

Equation 13

wherein

A, R₁', R₅ and R₆ are as previously described;
 R_d is C₁-C₃ alkyl; and T is O or NH.

x

43

In Step (13a), the compounds of Formula IIIa, which are well known in the art, are added to at least two equivalents of phosgene in an inert solvent such as xylene or chlorobenzene at 0-5°. A slow
 5 stream of phosgene is then introduced and the reaction temperature raised to 130° (reflux). Refluxing the reaction mixture for 1-2 hours, followed by purgation with nitrogen, filtration, and concentration yields the products of Formula
 10 IIb, as viscous oils. These compounds may be further purified by vacuum distillation.

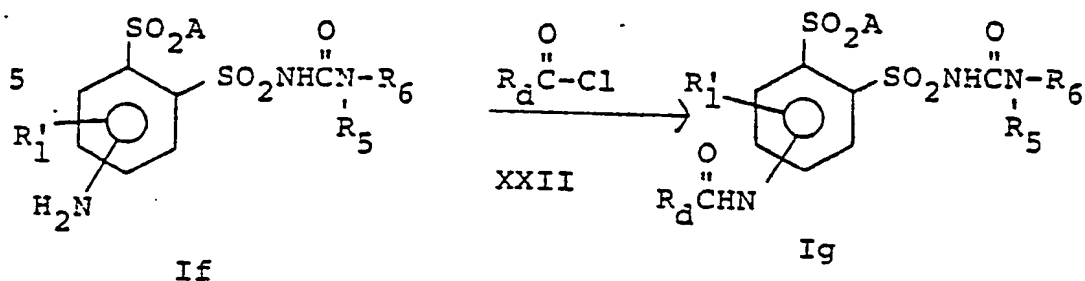
In Step (13b), the compounds of Formula IIb are reacted with the aminoheterocycles of Formula V in an inert solvent such as methylene chloride,
 15 acetonitrile, or tetrahydrofuran at 20-50° over a period of two to twenty-four hours. A catalyst, such as DABCO, may be used to accelerate the reaction. The products are isolated by removing the solvent via concentration in vacuo.

20 In Step (13c) the compounds of Formula Id are reacted with amines or alcohols of Formula XXI in an inert solvent such as methylene chloride, chloroform, acetonitrile or tetrahydrofuran at 20-80° over a period of two to twenty-four hours. The reaction
 25 may be accelerated by addition of a catalyst, such as DABCO, and by the use of two equivalents of the amine, XXI. The products, Ie, are isolated by removing the solvent via concentration in vacuo.

30 Compounds of Formula I in which R_1 is NHCR_d can be prepared by the reaction described in Equation 14.

x

44

Equation 14

10

wherein

A, R₁['], R_d, R₅ and R₆ are as previously described.

In the procedure described in Equation 14, the compounds of Formula If are reacted with an acid chloride of Formula XXII in an inert solvent such as chloroform, methylene chloride or tetrahydrofuran at ambient temperature in the presence of an acid acceptor such as pyridine or triethylamine. The reaction takes four to twenty-four hours for completion. Both the acid chloride, XXII, and the acid acceptor may be taken in excess to hasten the completion of the reaction. The products, Ig, are isolated by filtering-off the by-product amine hydrochloride and concentrating the filtrate in vacuo. The crude products thus obtained may be purified by recrystallization or by column chromatography.

30

35

BAD ORIGINAL

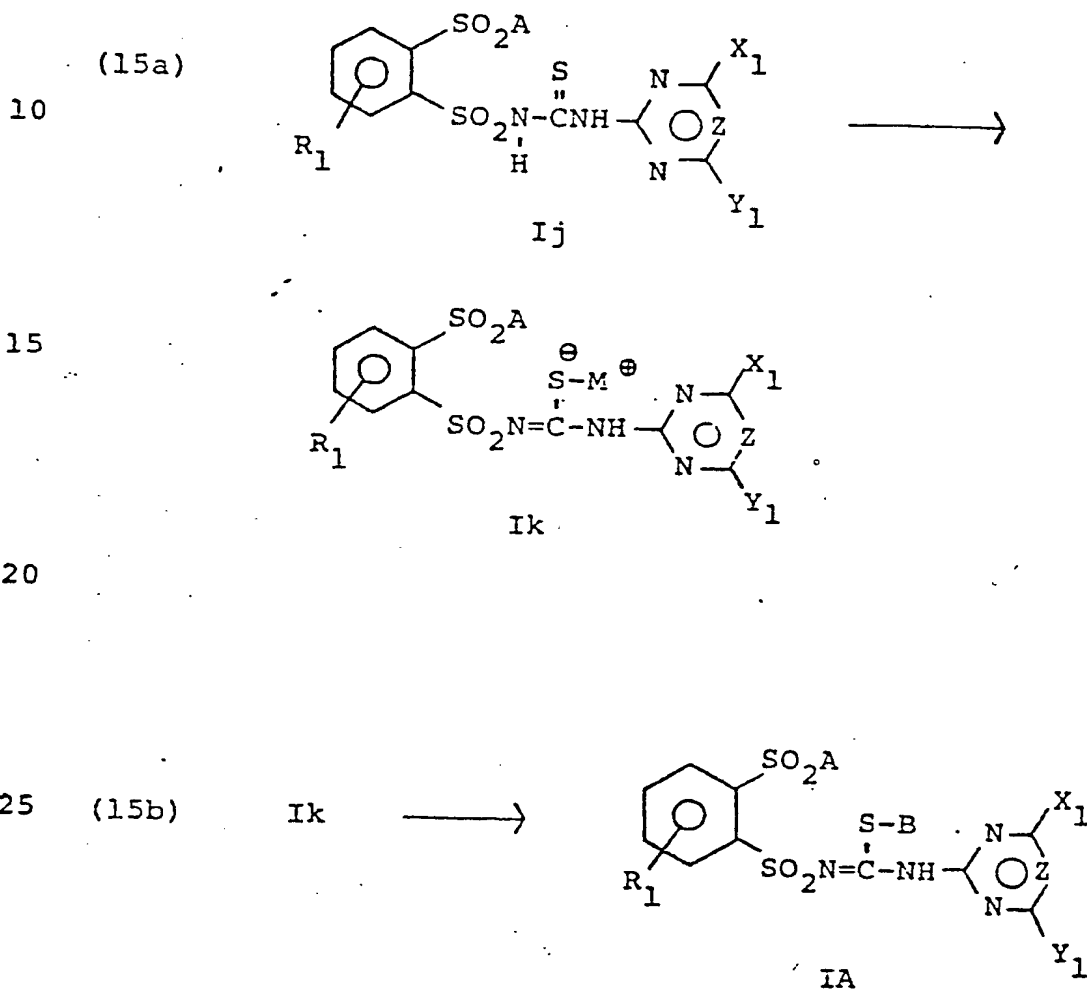
x

45

The compounds of Formula IA can be prepared from the compounds of Formula I in which W is sulfur by the process described in Equation 15.

Equation 15

5



wherein

A, R_1 , X_1 , Y_1 and Z are as described previously
 and B is C_1-C_6 alkyl; $CH_2CH_2OCH_3$; $CH_2CH_2OCH_2CH_3$;
 $CH_2CH_2CH_2OCH_3$; CH_2Q ; $CH-Q$;
 $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$

35

where Q is $\text{CO}_2\text{-C}_{1-3}$ alkyl, $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CN}}}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$; $\text{-}\overset{\text{O}}{\text{CN}}(\text{C}_{1-3} \text{ alkyl})_2$,
 $\text{-}\overset{\text{O}}{\text{CNH}}(\text{C}_{1-3} \text{ alkyl})$, phenyl, phenyl substituted with
 5 chlorine, CN, C_{2-4} alkenyl, C_{2-4} alkynyl, $\text{-OR}'_{11}$, where
 R'_{11} is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ or $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 and M is an alkali or alkaline earth metal.

In step (15a) the thiourea of Formula Ij is
 treated with an alkali or alkaline earth alkoxide,
 10 hydride, hydroxide or carbonate in tetrahydrofuran
 or diethyl ether suspension to obtain the salt Ik at
 ambient temperature up to 62° . In step (15b) the salt
 suspension as solution is treated with the appropriately
 substituted iodide or bromide at 35 to 62° for 1-4
 15 hours. The reaction mixture is then cooled to ambient
 temperature. If the product is insoluble, it may be
 isolated by filtration from the reaction mixture. If
 the product is soluble in the reaction solvent, it may
 be isolated by the reaction solvent, it may be isolated
 20 by evaporating the solvent and triturating the residue
 with a solvent such as cyclohexane or 1-chlorobutane.
 The product Ia may be purified by recrystallization
 from a suitable solvent such as acetonitrile.

25

30

35

x

47

Agriculturally suitable salts of compounds of Formula I and Formula IA are also useful herbicides and can be prepared in a number of ways known to the art. For example, metal salts can be made by treating compounds of Formula I with a solution of an alkali or alkaline earth metal salt having a sufficiently basic anion (e.g. hydroxide, alkoxide, carbonate or hydride) quaternaryamine salts can be made by similar techniques. Detailed examples of such techniques are given in United States Patent 4,127,405, the disclosure of which is herein incorporated by reference.

The compounds of this invention and their preparation are further illustrated by the following examples wherein temperatures are given in degrees centigrade and all parts are by weight unless otherwise indicated.

20

25

30

35

Example 1o-Nitro-N,N-diethylbenzenesulfonamide

To a solution of 132.6 g of o-nitrobenzenesulfonyl chloride in 700 ml of tetrahydrofuran was added 88.5 g of diethylamine at 5-15°. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour before the precipitated diethylamine hydrochloride was removed by filtration. The filtrate was evaporated to dryness in-vacuo and the residue dissolved in 1-chlorobutane. The 1-chlorobutane solution was washed with water, dried over magnesium sulfate and evaporated in-vacuo to give 122.4 g of o-nitro-N,N-diethylbenzenesulfonamide as a dark oil.

NMR(CDCl₃) δ: 1.1-1.4 [t, 6.1H, (CH₃CH₂)₂N-];
3.3-3.8 [qt, 3.8H, (CH₃CH₂)₂N-];
8.0-8.6 (m, 4.1H, 4 aromatics).

Example 2o-Amino-N,N-diethylbenzenesulfonamide

In a pressure vessel a mixture of 133 g of o-nitro-N,N-diethylbenzenesulfonamide, 5 g of 10% palladium on carbon, and 500 ml of ethyl acetate was shaken at 130° under 500 psi hydrogen pressure until hydrogen was no longer absorbed. The reaction mixture was cooled and the catalyst filtered off. Evaporation of the solvent in-vacuo gave 123 g of o-amino-N,N-diethylbenzenesulfonamide as a viscous oil which slowly crystallized to a solid, m.p. 45-51°.

NMR(CDCl₃) δ: 1.0-1.3 [t, 6.7H, (CH₃CH₂)₂N-];
3.0-3.5 [qt, 3.6H, (CH₃CH₂)₂N-];
4.8-5.2 (broad, 1.7H, NH₂);
6.5-7.7 (m, 4.0H, 4 aromatics).

Example 3N,N-Diethyl-1,2-benzenedisulfonamide

To a solution of 114 g of o-amino-N,N-diethylbenzene-sulfonamide in a mixture of 400 ml of concentrated
5 hydrochloric acid and 100 ml of glacial acetic acid was added a solution of 50 g of sodium nitrite in 130 ml of water at -5 to 0°. The solution was stirred at 0° for 15 minutes then poured into a mixture of 14 g of cuprous chloride and 100 ml of liquid sulfur
10 dioxide in 550 ml of glacial acetic acid at 0-5°. This mixture was stirred at 0° for 15 minutes then at room temperature for 3 hours before pouring into three liters of ice water. The crude sulfonyl chloride was filtered off and washed with water. It was then
15 dissolved in 1 l of ethyl ether, washed with water and dried over magnesium sulfate. To this ether solution was added 20 ml of liquid anhydrous ammonia at 5-15°. After stirring overnight at room temperature the solid was filtered off, washed with water, ethanol and then
20 1-chlorobutane. Oven drying at 60° gave 91.8 g N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide, m.p. 156-9°.

NMR (DMSO) δ: 0.9-1.2 [t, 6.0H, (CH₃CH₂)₂N-];
3.2-3.6 [qt, 3.8H, (CH₃CH₂)₂N-];
~7.2 (broad singlet, 2.1H, NH₂);
25 7.7-8.4 (m, 4.1H, 4 aromatics).

Example 4o-N,N-Diethylsulfamoylbenzenesulfonyl isocyanate

A solution of 13.2 g of N,N-diethyl-1,2-benzene-disulfonamide, 4.5 g of n-butylisocyanate, and 0.2 g
30 of 1,4-diaza[2,2,2]bicyclooctane (DABCO) in 90 ml of mixed xylenes was heated to 135°. To this solution was added 3.3 ml of liquid phosgene at such a rate that the temperature was maintained between 125 and 135° (about 2 hours). The temperature was kept at
35 130° for 1/2 hour after the addition. The solution

was cooled and filtered to remove a small amount of insoluble solid then concentrated at 60-70° in-vacuo. The residue of o-N,N-diethylsulfamoylbenzenesulfonyl isocyanate was an oil weighing 16.8 g and was sufficiently pure for further reaction.

Example 5

N,N-Diethyl-N'-[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-1,2-benzenedisulfonamide

A mixture of 0.8 g of 2-amino-4-methoxy-6-methylpyrimidine, 2.8 g of the crude sulfonyl isocyanate from Example 4 and a few crystals of DABCO in 25 ml of acetonitrile was stirred at room temperature for 16 hours. A small amount of unreacted aminopyrimidine was filtered off and the filtrate concentrated in-vacuo to give a hard glass. Crystallization from methanol gave 0.9 g of N,N-diethyl-N'[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-1,2-benzenedisulfonamide as a white solid, m.p. 170-2°.

Anal. Calcd. for $C_{17}H_{23}N_5O_6S_2$: C, 44.62; H, 5.07; N, 15.31.

Found: C, 44.5, 44.4;

H, 5.09, 5.09; N, 15.4, 15.5.

NMR(DMSO- d_6) δ : 0.9-1.2 [t, 6.0H, $(CH_3CH_2)_2N$ -];
2.3 (s, 2.8H, Het $-CH_3$);
3.1-3.5 [qt, 4.3H, $(CH_3CH_2)_2N$ -];
3.9 (s, 3.0H, Het $-OCH_3$);
6.5 (s, 0.9H, Het $-H$);
7.7-8.5 (m, 4.3H, 4 aromatics);
10.6 (s, 1.0H, NH);
13.4 (s, 0.8H, NH).

x

51

Example 6

N,N-Diethyl-N'-[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-aminocarbonyl]-1,2-benzenedisulfonamide

A mixture of 0.9 g of 2-amino-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine, 2.8 g of the crude sulfonyl isocyanate from Example 4 and a few crystals of DABCO in 25 ml of acetonitrile was stirred at room temperature for 16 hours. A small amount of untreated triazine was filtered off and the filtrate concentrated in-vacuo to a hard glass. Crystallization from methanol gave 0.6 g of N,N-diethyl-N'-[(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-1,2-benzenesulfonamide as a white solid, m.p. 175-7°.

15 NMR(DMSO-d₆) δ: 0.9-1.2 [t, 6.0H, (CH₃CH₂)₂N-];
3.1-3.5 [qt, 4.3H, (CH₃CH₂)₂N-];
3.95 (s, 5.5H, -OCH₃'s);
7.9-8.5 (m, 4.1H, 4 aromatics);
11.2 (s, 0.9H, NH);
12.4 (s, 1.1H, NH).

20

Example 7

2-Nitro-1-[(phenylmethyl)thio]-4-trifluoromethylbenzene

To a mixture of 225.6 g of 4-chloro-3-nitrobenzo-trifluoride and 136 g of benzyl mercaptan in 1.5 l of ethyl alcohol, at reflux, was added a solution of 72.5 g of 85% KOH in 120 ml of water over a 45 minute period. Reflux was continued for an additional three hours. The reaction mixture was cooled to 5°C. The precipitate was filtered off, washed with ethanol and water and dried to give 273.2 g of 2-nitro-1-[(phenylmethyl)thio]-4-trifluoromethylbenzene as a bright yellow solid, m.p. 132-136°.

30 NMR(DMSO-d₆) δ: 4.45 (s, 1.9H, SCH₂Ø);
7.2-7.7 (m, 5.0H, 5 aromatics);
7.9-8.2 (m, 2.1H, 2 aromatics);
35 8.5 (s, 1.0H, 1 aromatic).

x

52

Example 8N,N-Dimethyl-2-nitro-4-(trifluoromethyl)benzene-sulfonamide

To a suspension of 156.5 g of 2-nitro-1-[(phenyl-
5 methyl)thio]-4-trifluoromethylbenzene in a mixture of
800 ml of acetic acid and 100 ml of water was added
78 ml of liquid chlorine at 10-18° over a 1 hour
period as the suspension gradually turned into a
clear solution. The solution was stirred at 18-25°
10 for 2 hours, then poured into 1 l of ice water. The
mixture was extracted with 1-chlorobutane and the
1-chlorobutane extract washed well with water. The
solution was dried over MgSO_4 and stripped, finally
at 70-80°/1-2 mm, to give 164 g of crude sulfonyl
15 chloride as a light yellow oil. This oil was
dissolved in 600 ml of methylene chloride, cooled
to 5°, and treated with 75 ml of liquid dimethyl-
amine at 5-15°. After stirring at 25° for 1 hour,
the reaction mixture was washed with water, dried
20 over MgSO_4 , and stripped in vacuo to give a crude
solid. This solid was slurried in ethanol, filtered
and washed with ethanol, and dried to give 109.1 g
of N,N-dimethyl-2-nitro-4-(trifluoromethyl)benzene-
sulfonamide, m.p. 102-104.5°.

25 NMR(DMSO- d_6) δ : 2.9 (s, 6.1H, NMe_2);
8.3 (s, 2.0H, 2 aromatics);
8.7 (s, 0.9H, 1 aromatic).

Anal. Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C, 36.25; H, 3.04;
N, 9.39; S, 10.75.

30 Found: C, 36.4, 3.65; H, 3.00,
3.04;
N, 9.58, 9.52; S, 11.1, 11.0.

35

BAD ORIGINAL 

Example 92-Amino-N,N-dimethyl-4-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide

In a pressure vessel, 109 g of N,N-dimethyl-2-nitro-4-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide, 250 ml of ethyl acetate and 5 g of 10% palladium-on-carbon were shaken at 130° under 500 psi hydrogen pressure until no more hydrogen was absorbed, as determined by no additional pressure drop. The reaction mixture was cooled and the catalyst filtered off. The solution was stripped in vacuo to give 95.2 g of 2-amino-N,N-dimethyl-4-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide as a slowly crystalizing oil, m.p. 65-70°C.

NMR(CDCl₃) δ: 2.8 (s, 5.8H, NMe₂);
5.1-5.6 (broad, 2.2H, NH₂);
6.9-7.9 (m, 3.0H, 3 aromatics).

Example 10N¹,N¹-Dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenedisulfonamide

To a suspension of 38.0 g, of 2-amino-N,N-dimethyl-4-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide in a mixture of 115 ml of concentrated hydrochloric acid and 40 ml of glacial acetic acid was added a solution of 14.0 g of sodium nitrite in 40 ml of water at -5 to 0° over a 30 minute period. The resulting diazonium solution was stirred at 0° for 15 minutes. This diazonium solution was then added to a solution of 4.0 g of cuprous chloride and 26 ml of liquid sulfur dioxide in 175 ml of glacial acetic acid at 5° over a 10 minute period. The resulting mixture was stirred at 0° for 1 hour and at 25° for 2 hours before pouring into 1 l of ice water. The precipitated sulfonyl chloride which formed was filtered off and washed well with water. The still-wet sulfonyl chloride was suspended in



x

54

350 ml of diethyl ether, cooled to 5° and treated with 7.0 ml of liquid ammonia. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 hour. The precipitate was filtered-off, washed with

5 ether, water and then ethanol to give 22.4 g of N¹,N¹-dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenedisulfonamide as a white solid, m.p. 189-191°.

NMR(DMSO-d₆) δ: 2.7 (s, 6.1H, -NMe₂);
7.3 (broad singlet, 1.9H, -SO₂NH₂);
10 8.0-8.4 (m, 3.0H, 3 aromatics).

Example 11

N'-(Butylaminocarbonyl)-N,N-dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenedisulfonamide

A mixture of 49.7 g of N',N'-dimethyl-4-(trifluoro-
15 methyl)-1,2-benzenedisulfonamide 22.5 g of n-butylisocyanate, and 31.1 g of anhydrous potassium carbonate in 600 ml of 2-butanone was stirred at reflux for four hours. The mixture was cooled to 25° and poured into 1.6 l of ice water. The solution was acidified
20 to pH = 1 with concentrated hydrochloric acid. The precipitate was filtered off and washed with water and 1-chlorobutane. Drying overnight at 60° in vacuo gave 55.6 g of N'-(butylaminocarbonyl)-N,N-dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenedisulfonamide as a
25 white solid, m.p. 128-130°.

NMR(DMSO-d₆) δ: 0.8-1.6 (m, 7.7H, 7 butyl hydrogens);
2.8-3.5 (m, 7.5H, NMe₂ + CH₂NH);
6.8-7.1 (m, 0.9H, NHCH₂);
8.4-8.8 (m, 3.1H, 3 aromatics);
30 ~10.3 (broad, 0.9H, NH).

35

x

55

Example 12

2-(N,N-Dimethylsulfamoyl)-5-(trifluoromethyl)benzenesulfonylisocyanate

A solution of 12.5 g of N'-(butylaminocarbonyl)-
 5 N,N-dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenedisulfonamide, and 0.1 g of DABCO in 75 ml of mixed xylenes was heated to 136°. To this solution was added 2.2 ml of liquid phosgene over a period of two hours at a rate that the temperature was maintained between
 10 125° and 135°. The temperature was kept at 130° for 1/2 hour after the addition. The solution was cooled and filtered under a nitrogen atmosphere to remove a small amount of insoluble solid then concentrated at 60-70° in vacuo. The residue of 2-(N,N-dimethyl-
 15 sulfamoyl)-5-(trifluoromethyl)benzenesulfonylisocyanate was an oil weighing 10.4 g and was sufficiently pure for further reaction.

Example 13

N²-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N¹,N¹-
 20 dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenedisulfonamide

A mixture of 2.6 g of crude 2-(N,N-dimethylsulfamoyl)-5-(trifluoromethyl)benzenesulfonylisocyanate, 0.9 g of 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine and a few crystals of DABCO in 15 ml of acetonitrile was stirred under
 25 a nitrogen atmosphere at 25° overnight. The precipitate was filtered off, washed with acetonitrile and dried to give 0.7 g of N²-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)amino-carbonyl]-N¹,N¹-dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenedisulfonamide, m.p., 194-6° (d).

30 Anal. Calcd. for C₁₆H₁₈F₃N₅O₇S₂: C, 37.43; H, 3.53; N, 13.64; F, 11.10.

Found: C, 37.5, 37.6;
 H, 3.57, 3.65; N, 14.0, 14.0; F, 11.47

35

BAD ORIGINAL



x

56

NMR(DMSO-d₆) δ: 2.9(s, 5.8H, NMe₂);
 3.9(s, 6.1H, Het-OCH₃'s);
 6.0(s, 1.2H, Het-H);
 8.2-8.6(m, 2.9H, 3 aromatics);
 10.8(broad, 1.0H, NH);
 ~13(broad, 1.0H, NH).

5

Example 142,2,2-Trifluoroethyl 2-nitrobenzenesulfonate

To a solution of 110.5 g of *o*-nitrobenzenesulfonyl
 10 chloride and 50.0 g of 2,2,2-trifluoroethanol in 600 ml
 of diethyl ether was added 52.0 g of triethylamine at
 5-15° over a 45 minute period. The reaction mixture
 was stirred at 25° for 1 hour then washed with water,
 dried over MgSO₄, and stripped in vacuo to give 2,2,2-
 15 trifluoroethyl 2-nitrobenzenesulfonate as an oil
 weighing 110.3 g.

NMR(CDCl₃) δ: 4.3-4.8(qt. 1.8H, CH₂CF₃)
 7.8-8.4(m, 4.2H, 4 aromatics).

Example 1520 2,2,2-Trifluoroethyl 2-aminobenzenesulfonate

In a pressure vessel, 107 g of 2,2,2-trifluoro-
 ethyl 2-nitrobenzenesulfonate and 8 g of 5% palladium-
 on-carbon in 300 ml of ethyl acetate was heated to
 110° and shaken under 500 psi hydrogen pressure until
 25 hydrogen was no longer absorbed. The reaction mixture
 was cooled and the catalyst filtered off. The filtrate
 was stripped in vacuo to give 87.5 g of 2,2,2-trifluoro-
 ethyl 2-aminobenzenesulfonate as a dark oil.

NMR(CDCl₃) δ: 4.0-4.4(qt. 2.0H, CH₂CF₃);
 30 4.8-5.4(broad, 1.9H, NH₂);
 6.5-7.8(m, 4.1H, 4 aromatics).

35

BAD ORIGINAL

x

57

Example 162,2,2-Trifluoro 2-(aminosulfonyl)benzenesulfonate

Using a procedure analogous to that described in Example 10, 63.8 g of the product of Example 15 was converted to 38.4 g of 2,2,2-trifluoro 2-(aminosulfonyl)benzenesulfonate, m.p. 97-100° (recrystallized from 1-chlorobutane).

5
10
NMR(DMSO-d₆) δ: 4.4-4.9 (qt, 1.9H, CH₂CF₃);
6.8-7.1 (broad singlet, 1.9H, SO₂NH₂);
7.7-8.6 (m, 4.2H, 4 aromatics).

Example 17(2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[(butylamino) carbonyl] aminosulfonyl]benzenesulfonate

15
Using a procedure analogous to that described in Example 11, 35.1 g of the product of Example 16 was converted to 45.0 g of (2,2,2-trifluoroethyl) 2-[[(butylamino) carbonyl] aminosulfonyl]benzenesulfonate, m.p. 140-2.5°.

20
NMR(DMSO-d₆) δ: 0.7-1.4 (m, 7.2H, 7 butyl hydrogens);
2.7-3.2 (m, 2.1H, 2 butyl hydrogens);
4.6-5.1 (qt, 2.0H, CH₂CF₃);
6.5-6.9 (broad t, 0.9H, NHCH₂);
7.9-8.6 (m, 3.8H, 4 aromatics).

Example 18

25
2,2,2-Trifluoroethyl 2-(isocyanatosulfonyl)benzenesulfonate

30
Using a procedure analogous to that described in Example 12, 20.6 g of the product of Example 17 was converted to 16.6 g of 2,2,2-trifluoroethyl 2-(isocyanatosulfonyl)benzenesulfonate, obtained as a crude oil.

35

x

58

Example 19

(2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesulfonate

Using a procedure analogous to that described in Example 13, 2.7 g of the product of Example 18 was converted to 1.9 g of (2,2,2-trifluoroethyl) 2-[[[4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesulfonate, m.p. 203-5°.

Anal. Calcd. for $C_{15}H_{15}F_3N_4O_8S_2$: C, 36.00;
H, 3.02; N, 11.20.

Found: C, 36.1, 36.7;

H, 2.96, 2.90; N, 11.2, 11.3.

NMR(DMSO- d_6) δ : 3.85(s, 5.9H, Het-OCH₃'s);
4.7-5.1(qt, 2.2H, CH₂CF₃);
5.9(s, 1.2H, Het-H);
8.0-8.7(m, 4.1H, 4 aromatics);
10.7(s, 0.9H, NH);
 ν 13(broad, 0.7H, NH).

Example 2020 N,N-Dimethyl-4-methoxy-2-nitrobenzenesulfonamide

A mixture of 84.0 g of 4-methoxy-2-nitroaniline, 400 ml of conc. hydrochloric acid, and 200 ml of acetic acid was treated with a solution of 50 g of sodium nitrite in 120 ml of water over a 45 minute period at -5 to 0°. The resulting solution was stirred at 0° for 15 minutes. This diazonium solution was added to a solution of 12 g of cuprous chloride and 100 ml of sulfur dioxide in 600 ml of acetic acid over 15 minutes at 0-5°. The mixture was stirred at 0° for 1 hour and at 25° for 2 hours before pouring into 4 l of ice water. The precipitated sulfonyl chloride was filtered and washed well with water. The still-wet sulfonyl chloride was suspended in 600 ml of diethyl ether, cooled to 0°, and treated with 55 ml of liquid dimethyl amine at 0-10°. After

x

59

stirring at room temperature for 30 minutes, the precipitate was filtered and washed with ether, then water. Drying at 60° in vacuo gave 92.0 g of N,N-dimethyl-4-methoxy-2-nitrobenzenesulfonamide as a white solid, m.p. 90-92°.

NMR(DMSO-d₆) δ: 2.7(s, 6.1H, -NMe₂);
3.9(s, 2.9H, OCH₃);
7.2-8.0(m, 2.9H, 3 aromatics).

Example 21

10 N,N-Dimethyl-2-amino-4-methoxybenzene-sulfonamide

In a procedure analogous to that described in Example 9, 90.0 g of the product of Example 20 was converted to 66.4 g of N,N-dimethyl-2-amino-4-methoxybenzenesulfonamide, obtained as a dark, slowly crystallizing oil, m.p. 59-64°.

NMR(CDCl₃) δ: 2.7(s, 5.7H, NMe₂);
3.7(s, 3.0H, OCH₃);
4.9-5.3(broad, 2.0H, NH₂);
6.2-6.5(m, 2.2H, 2 aromatics);
20 7.3-7.6(m, 1.2H, 1 aromatic).

Example 22

N¹, N¹-Dimethyl-4-methoxybenzene-1,2-disulfonamide

Using a procedure analogous to that described in Example 10, 58.0 g of the product of Example 21 was converted to 34.8 g of N¹, N¹-dimethyl-4-methoxybenzene-1,2-disulfonamide, m.p. 106-9°.

NMR(DMSO-d₆) δ: 2.8(s, 5.9H, -NMe₂);
3.9(s, 3.1H, OCH₃);
7.0-8.1(m, 5.0H, 5 aromatics +
30 SO₂NH₂).

35



x

60

Example 23

N'-(Butylaminocarbonyl)-N,N-dimethyl-4-methoxy-1,2-benzenedisulfonamide

Using a procedure analogous to that described in Example 11, 33.0 g of the product of Example 22 was converted to 43.0 g of N'-(butylaminocarbonyl)-N,N-dimethyl-4-methoxy-1,2-benzenedisulfonamide, obtained as a viscous oil.

10 NMR(DMSO-d₆) δ: 0.6-1.5(m, 8.7H, 8 butyl hydrogens);
2.6-3.1(m, 7.6H, 2 butyl hydrogens
+ NMe₂);
3.85(s, 2.7H, OCH₃);
6.7-7.0(broad t, 0.7H, CH₂NH);
7.2-8.1(m, 2.7H, 3 aromatics);
15 ~9.8(broad, 0.7H, NH).

Example 24

N,N-Dimethyl-2-(isocyanatosulfonyl)-4-methoxybenzenesulfonamide

20 Using a procedure analogous to that described in Example 12, 19.7 g of the product of Example 23 was converted to 16.0 g of N,N-dimethyl-2-(isocyanatosulfonyl)-4-methoxybenzenesulfonamide, obtained as a viscous oil.

Example 25

25 N²-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N¹, N¹-dimethyl-4-methoxy-1,2-benzenedisulfonamide

30 Using a procedure analogous to that described in Example 13, 2.7 g of the product of Example 24 was converted to 1.2 g of N²-[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N¹, N¹-dimethyl-4-methoxy-1,2-benzenedisulfonamide, m.p. 205-7°(d).

35

BAD ORIGINAL

x

61

NMR(DMSO-d₆) δ: 2.4(s, 3.1H, Het-CH₃);
 2.8(s, 6.1H, NMe₂);
 3.9(s, 6.1H, 2 OCH₃'s)
 6.5(s, 1.0H, Het-H);
 7.3-8.1(m, 3.0H, 3 aromatics);
 10.5(s, 0.9H, NH);
 13.5(broad, 0.8H, NH).

5

Example 26

10

N-Methyl-N-[1,1,2,2-tetrafluoroethyl]-2-nitrobenzene-sulfonamide

A solution of 72 g of N-methyl-2-nitrobenzene-sulfonamide, 35 g of tetrafluoroethylene and 4 g of powdered potassium hydroxide in 150 ml of dimethylformamide was heated at 85° for 3 hours in a pressure vessel. The reaction mixture was cooled to 25° and poured into 800 ml of water. A heavy oil was separated and the aqueous layer extracted with 150 ml of 1-chlorobutane. The heavy oil, the 1-chlorobutane extract and an additional 300 ml of 1-chlorobutane were combined and washed three times with water. The organic solution was dried over magnesium sulfate and concentrated in-vacuo to yield 85.1 g of N-methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)-2-nitrobenzenesulfonamide as a viscous orange oil.

15

20

25

NMR(DCDl₃) δ: 3.1-3.3 (m, 2.6H, N-CH₃);
 5.2-7.3 (tt, 1.0H, JFCH=57Hz and JFCCH=5Hz, CF₂H);
 7.7-8.3 (m, 4.4H, 4 aromatics).

30

35



x

62

Example 27

N-Methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)-2-aminobenzene-sulfonamide

Using a procedure analogous to that described in
 5 Example 15, 82.0 g of the product of Example 26 was
 converted to 65.4 g of N-methyl-N-(1,1,2,2-tetra-
 fluoroethyl)-2-aminobenzenesulfonamide, as a viscous
 oil.

10 NMR(CDCl₃) δ: 2.9 (t, J=3Hz, 2.7H, CH₃NCF₂-);
 4.5-5.4 (broad, 1.9H, NH₂);
 5.4-5.6 and 6.4-7.8 (m, 5.4H,
 4 aromatics + CF₂H).

Example 28

15 N-Methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)-1,2-benzene-
 disulfonamide

Using a procedure analogous to that described in
 Example 10, 60.0 g of the product of Example 27 was
 converted to 32.0 g of N-methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoro-
 ethyl)-1,2-benzenedisulfonamide, m.p. 102-107°.

20 NMR(DMSO-d₆) δ: 3.3 (broad singlet, 2.9H, CH₃N);
 6.05, 6.95, 7.85 (tt, 1.0H, CF₂H);
 7.5 (broad singlet, 1.8H, SO₂NH₂);
 7.9-8.7 (m, 4.3H, 4 aromatics).

25 Anal. Calcd. for C₉H₁₀N₂O₄S₂F₄: C, 30.86;
 H, 2.88; N, 8.00.

Found: C, 31.1;
 31.2

H, 2.82, N, 8.01.
 2.69 8.04

30

35

x

63

Example 29

N'-(Butylaminocarbonyl)-N-methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)-1,2-benzenedisulfonamide

Using a procedure analogous to that described in Example 11, 24.5 g of the product of Example 28 was converted to 31.0 g of N'-(butylaminocarbonyl)-N-methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)-1,2-benzenedisulfonamide, m.p. 146-152°.

NMR(DMSO-d₆)δ: 0.6-1.5 (m, 7.2H, 7 butyl hydrogens);
2.7-3.1 (m, 2.0H, 2 butyl hydrogens);
3.1-3.3 (s, 2.7H, CH₃N);
5.9, 6.85, 7.75 (tt, 1.0H, CF₂H);
6.65 (t, 1.0H, CH₂-NH)
7.9-8.5 (m, 4.3H, 4 aromatics);
10.2 (s, 0.8H, NH).

Example 30

N-Methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)benzenesulfonylisocyanate

Using a procedure analogous to that described in Example 12, the product of Example 29 was converted to N-methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)benzenesulfonylisocyanate, isolated as a viscous oil.

IR(Neat): 2230 cm⁻¹ (SO₂NCO).

Example 31

N'[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N-methyl-N-(1,1,2,2-tetrafluoroethyl)-1,2-benzenedisulfonamide

A mixture of 3.1 g of the product of Example 30, 0.8 g of 2-amino-4-methyl-6-methoxypyrimidine and a few crystals of DABCO in 15 ml of acetonitrile was stirred at 50° for 1 hour and at 25° overnight. The precipitate was filtered off, washed with acetonitrile and dried to give 1.9 g of N'[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N-methyl-N-tetrafluoroethyl)-1,2-benzenedisulfonamide, m.p. 176-177° (d).

x

64

Anal. Calcd. for $C_{16}H_{17}F_4N_5O_6S_2$: C, 37.28;
H, 3.32; N, 13.59.

Found: C, 37.3;
37.3

5 H, 3.37; N, 13.8.
3.35 13.8

NMR(DMSO- d_6) δ : 2.3 (s, 2.9H, Het- CH_3);
3.2 (broad singlet, 2.9, CH_3 -N);
3.9 (s, 2.9H, Het- OCH_3);
10 5.9, 6.8, 7.7 (tt, 0.9H, CF_2 -H);
6.65 (s, 1.0H, Het-H);
8.0-8.7 (m, 4.4H, 4 aromatics);
10.7 (s, 1.0H, NH);
~13.9 (broad singlet, 0.9H, NH).

15

Example 32

N-(Phenylmethoxy)-2-nitrobenzenesulfonamide

A solution of 96.4 g of O-benzylhydroxylamine in
80 ml of tetrahydrofuran was added to a solution of
86.8 g of o-nitrobenzenesulfonyl chloride in 400 ml of
20 tetrahydrofuran at 5-10°. After stirring at ambient
temperature for 16 hours the solvent was evaporated.
The residue was washed with water, filtered and dried
to give 112.6 g of N-(phenylmethoxy)-2-nitrobenzene-
sulfonamide, m.p. 148-151°.

25

Example 33

N-Methyl-N-(phenylmethoxy)-2-nitrobenzenesulfonamide

A mixture of 110.6 g of the product of Example 32,
49.8 g of anhydrous potassium carbonate, 55.8 g of
methyl iodide and 500 ml of acetone was stirred at
30 ambient temperature for 20 hours. The solvent was
evaporated and the residue partitioned between methylene
chloride and water. Concentration of the organic
extract afforded 88.9 g of N-methyl-N-(phenylmethoxy)-
2-nitrobenzenesulfonamide as a yellow oil. [NMR: δ
35 2.8 (s, 3H, NCH_3)].

x

65

Example 34N-Methyl-N-(phenylmethoxy)-2-aminobenzenesulfonamide

To a solution of 88.9 g of the product of Example 33 in 565 ml of 90% aqueous acetic acid was added 83 g of iron powder at 80-90° in several portions. Water (60 ml) was then added and heating continued for 20 minutes. Charcoal (10 g) was added and the solution filtered through Celite® and concentrated in-vacuo. The residue was made strongly alkaline with 20% NaOH solution, then extracted with methylene chloride. The extract was dried and concentrated in-vacuo to give 29.3 g of N-methyl-N-(phenylmethoxy)-2-amino-benzenesulfonamide as a yellow oil. [NMR: δ 5.1 (broad singlet, 2H, NH_2)].

15

Example 35N-Methyl-N-(phenylmethoxy)-1,2-benzenedisulfonamide

Using a procedure analogous to that described in Example 10, 28.8 g of the product of Example 34 was converted to 19.3 g of N-methyl-N-(phenylmethoxy)-1,2-benzenedisulfonamide, m.p. 122-128°. [NMR: δ 5.7 (broad singlet, 2H, SO_2NH_2)].

20

Example 36N'-(Butylaminocarbonyl)-N-methyl-N-(phenylmethoxy)-1,2-benzenedisulfonamide

25

Using a procedure analogous to that described in Example 11, 18.8 g of the product of Example 35 was converted to 19.1 g of N-(butylaminocarbonyl)-N-methyl-N-(phenylmethoxy)-1,2-benzenedisulfonamide, obtained as a brown syrup.

30

35

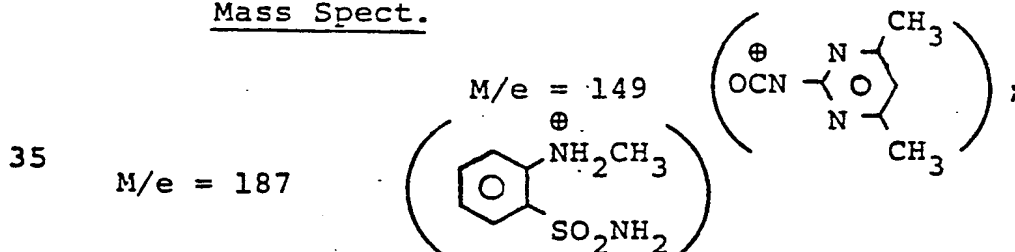
Using a procedure analogous to those described
5 in Examples 12 and 13, 18.6 g of the product of
Example 36 was converted to 7.4 g of N'-[(4,6-
dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N-methyl-
N-(phenylmethoxy)-1,2-benzenedisulfonamide, m.p.
186-192°.

Example 38

20 To a suspension of 0.5 g of the product of
Example 37 in 10 ml of dry xylenes was added 0.5
ml of borontribromide dropwise. The resultant
thick suspension was warmed to 60° for 1 hour. The
reaction mixture was cooled to room temperature,
25 quenched with water and triturated with hexanes. The
resultant suspension was filtered and air dried to
give 0.3 g of N'-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)amino-
carbonyl]-N-methyl-1,2-benzenedisulfonamide, m.p.
180-185°. The NMR showed the complete loss of the
30 phenylmethoxy group.

IR(Nujol) 1715 cm^{-1} (C=O), 1360 cm^{-1} (SO_2).

Mass Spect.



x

Example 39

N'-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thioxomethyl-
amino]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide

A mixture of 4.0 g of N,N-diethyl-1,2-benzene-
disulfonamide, 2.7 g of anhydrous potassium carbonate,
5.8 g of 4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-isothiocyanate,
and 60 ml of dry acetone was stirred at ambient tem-
perature for 18 hours. A precipitate was filtered
off, washed with acetone, then suspended in 350 ml
of water and brought to pH=1 with 1N HCl solution.
The precipitate was filtered, washed with water and
dried 3 hours at 60° in-vacuo to give 3.0 g of N'[(4,6-
dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)thioxomethylamino]-N,N-
diethyl-1,2-benzenedisulfonamide, m.p. 154-156°(d).

NMR(DMSO-d₆)δ: 0.9-1.2 [5, 5.7H, (CH₃CH₂)₂N-];
3.1-3.5 [qt. 4.5H, (CH₃CH₂)₂N-];
3.8 (s, 5.9H, Het-OCH₃'s);
7.5-8.7 (m, 4.0H, 4 aromatics);
9.1 (s, 0.9H, NH).

Example 40

Methyl N'-[2-(diethylaminosulfonyl)phenylsulfonyl]-N-
(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)carbamimidothioate

A mixture of 2.0 g of the product of Example 39,
25 ml of tetrahydrofuran and 1.5 ml of 3M sodium
methoxide in methanol solution was refluxed for
10 minutes. A solution of 0.8 g of methyl iodide
in 10 ml of tetrahydrofuran was added and the mixture
refluxed for another 2 hours. The solution was
cooled to 20°, filtered and stripped in-vacuo to
give 3 g of viscous oil. The oil was triturated
with 25 ml of 1-chlorobutane and filtered again.
The filtrate was stripped again to give 1.3 g of
oil which slowly crystallized. This solid was tri-
turerated with 50:50 cyclohexane/1-chlorobutane and
filtered to give 0.5 g of crude product. Recrystalli-

zation from acetonitrile gave 0.18 g of methyl N'-[2-(diethylaminosulfonyl)phenylsulfonyl]-N-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)carbamimidothioate, m.p. 150-156°.

Anal. Calcd. for $C_{17}H_{24}N_6O_6S_3$: C, 40.47; H, 4.79; N, 16.65.

Found: C, 40.8;
41.0

H, 4.81; N, 17.4.
4.87 17.5

10 NMR(DMSO-d₆) δ: 1.0-1.3 [t, 5.7H (CH₃CH₂)₂N-];
 2.25 (s, 3.1H, CH₃S);
 3.2-3.6 [qt, 4.4H, (CH₃CH₂)₂N-];
 4.0 (s, 5.8H, Het-OCH₃'s);
 7.9-8.7 (m, 4.1H, 4 aromatics);
15 10.9 (broad s, 1.0H, NH).

Using the methods and examples discussed above, and choosing the appropriate aminoheterocycle and sulfonyl isocyanate or sulfonyl isothiocyanate, the compounds described in Tables I to IV-a can be prepared.

Also, using the methods and examples discussed above, the sulfonylisocyanates and sulfonylisothiocyanates described in Table V can be prepared.

25

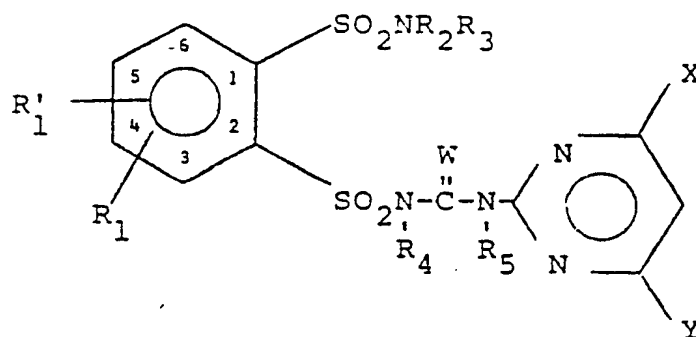
30

35

Table I

x

5



10

	R'_1	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	W	X	Y	m.p. (°C)
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	OCH ₃	OCH ₃	228-230°(d)
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	OCH ₃	CH ₃	235-237°(d)
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	219-222°(d)
15	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	OCH ₃	OCH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	O	OCH ₃	CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	H	H	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CF ₃	
20	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	NHCH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CF ₃ CH ₂ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	
25	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	SCH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O(CH ₂) ₂ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₃ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O(CH ₂) ₂ -	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ -	177-181°(d)
30	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ C ₃ H ₇	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	OCHCO ₂ CH ₃	178-183°
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
35	H	4-Br	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	197-199°(d)
	H	4-Br	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	212-213°(d)

x

70

Table I (continued)

	<u>R₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	$\text{OCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	
5	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	$\text{OCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	H	CH_3	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	$\text{OCHCO}_2^1\text{-C}_3\text{H}_7$	
10	H	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	218-221°
	H	4-Br	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	200-202°
	H	4-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	202-204°(d)
	H	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	216-218°(d)
	H	4-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	
15	H	4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	211-213°(d)
	H	4-CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	194-196°
	H	4-NH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	185-190°(d)
	H	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	
	H	4-CN	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
20	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
		O								
25	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
		O								
	H	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	191.5-192.5°(d)
	H	3-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	5-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
30	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	190-192°
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	170-172°
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃	CH ₃	176-179°
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	S	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	S	CH ₃	CH ₃ O	
35	H	4-C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	181-184°(d)
	H	4-C ₂ H ₅ O-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	205-208°(d)
	H	4-C ₂ H ₅ O-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	190-193°(d)




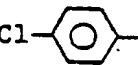
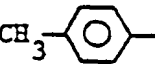
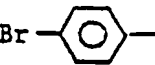
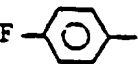
x

x

x

72

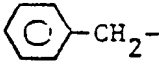
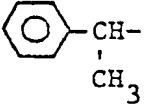


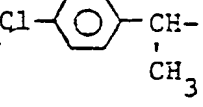
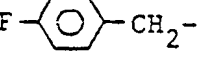
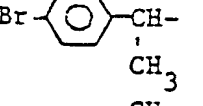
Table I (continued)

	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
	H	H	$\underline{n-C_6H_{13}}$	$\underline{n-C_4H_9}$	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
5	H	H	CH ₃ O	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	207-211°
	H	H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
10	H	H	-CH ₂ CO ₂ \langle	-CH ₂ CO ₂ \langle	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
15	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}-\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}-\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	220-222°(d)
	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	227-229°(d)
20	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	213-215°(d)
	H	4-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-(CH ₂) ₅ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	201-204°
	H	H	-(CH ₂) ₆ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	glass
25	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	199-204°
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	183-186°
30	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
35	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	

x

73



Table I (continued)

	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	179-183°(d)
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	H		-CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H		-CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	H		-CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	182-185°(d)
	H	4-CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	190-192°(d)
	H	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	200-205°
	H	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	223-226°
25	H	4-Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	187-190°
	H	4-Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	179-181°
	H	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	205-207°(d)
	H	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	206-207°(d)
30	5-Cl	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	5-F	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	5-Br	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	5-CH ₃	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	5-CH ₃ O	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	6-Cl	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
35	4-Cl	3-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	

x





74



Table I (continued)

	R_1'	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	W	X	Y	m.p. (°C)
5	H	4-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	222-224°(d)
	H	4-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	218-219°(d)
	H	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	208-210°(d)
	H	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	202-215°(d)
	H	4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	207-209°(d)
10	H	4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	212-215°(d)
	H	4-NH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-NH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
15	H	4-CN	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-CN	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₃ SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	4-CH ₃ SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-N=C=O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-NHCCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-NHCCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-NHCNHCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25	H	4-NHCNHCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	-OCHCO ₂ H CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	-CO ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CO ₂ H	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CO ₂ 	
30	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ 	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ H	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ H	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ H	

x

Table I (continued)





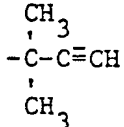
	R'_1	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	W	X	Y	m.p. (°C)
5	H	H	CH ₃ O	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	220-223°
	H	H	CH ₃ O	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	220-222°
	H	H	CH ₃ CH ₂	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	204-206°
	H	H	CH ₃ CH ₂	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	200-202°
	H	H	CH ₃ CH ₂	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	192-194°
10	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	173-176°
	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	202-205°
	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	192-200°
	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	193-196°
	H	H	<u>n</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	173-176°
15	H	H	<u>sec</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	184-188°
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	158-180°
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	184-185°
20	H	H	 -CH ₂ -	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	178-181°(d)
	H	H	 -CH ₂ -	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	188-190°(d)
25	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	207-209°
	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	171-174°
	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃	CH ₃	168-171°
	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	<u>i</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃	CH ₃	208-211°
	H	H	-(CH ₂) ₅ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	209-211°
30	H	H	-(CH ₂) ₅ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	179-182°
	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	218-223°
	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	209-211°
	H	H	-(CH ₂) ₆ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	169-171°
	H	H	-(CH ₂) ₆ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	190-192°
35	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	<u>n</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃	CH ₃	180-184°

	$\underline{R'_1}$	$\underline{R_1}$	$\underline{R_2}$	$\underline{R_3}$	$\underline{R_4}$	$\underline{R_5}$	\underline{W}	\underline{X}	\underline{Y}	$\underline{m.p. (^{\circ}C)}$
5	H	$\begin{array}{c} O \\ \\ 4-CCH_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	$\begin{array}{c} O \\ \\ 4-C-\underline{i}-C_3H_7 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₂ O- <u>i</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
10	H	4-CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	$\begin{array}{c} O \\ \\ 4-CH_3SCH_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
15	H	H	-CH ₂ 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-CH ₂ 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
20	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH(CH ₃) ₂	

x

77

Table I (continued)

	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	H	H	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>n</u> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	H	H	<u>t</u> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>sec</u> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	- <u>n</u> -C ₆ H ₁₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	H	 -CH ₂ O-	CH ₃ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CHO- CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	H	 -CH ₂ O- Cl	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CH ₂ O- CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
25	H	H	CF ₃ CH ₂ -	CF ₃ CH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-CH ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	 -C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
30	H	H	CH ₃ -	CF ₃ CHFCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HBrFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HClFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	176-177°(d)
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	179-181°(d)
35	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃	CH ₃	171-181°(d)

x

78

Table I (continued)

	<u>R₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
		O								
	H	4-NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
5		O								
	H	4-NHCO- <u>i</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CN	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CH ₂ CN	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ Cl	
10	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-N ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-OCH ₂ CH=CH ₂	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-OCH ₂ C≡CH	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-N-CH ₂ CN	
15									CH ₃	

20

25

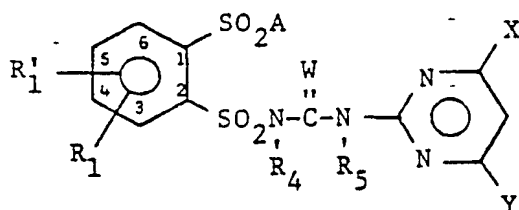
30

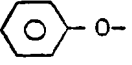
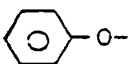
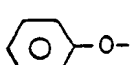
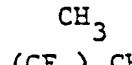

35

x

79

Table I-a



	<u>A</u>	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
10	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	203-205°
	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	191-192°(d)
	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	187-188.5°(d)
15	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	219-222°(d)
	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	210-215°(d)
	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	192-194°(d)
20	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	CBr ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	HCF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25	HCF ₂ CF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
30	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
35	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	

x

80

Table I-a (continued)

	<u>A</u>	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5		H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
		H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
10		H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CH ₂ O	H	4-Cl	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CH ₂ O	H	4-CF ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CH ₂ O	H	4-CH ₃ O	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
15	CF ₃ CH ₂ O	H	4-NO ₂	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CH ₂ O	H	4-CN	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CH ₂ O	H	4-F	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CH ₂ O	H	4-CN	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	

20

25

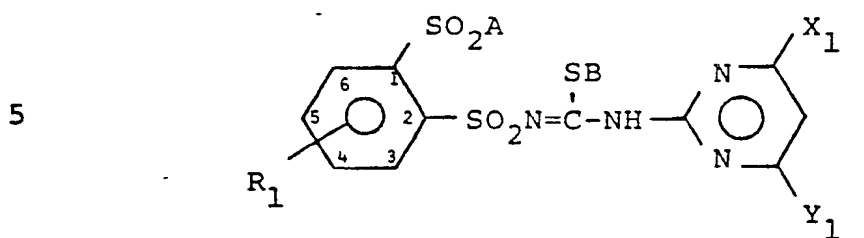
30

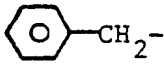
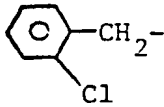
35

x

81

Table I-b



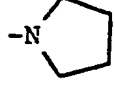


	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
10	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	<u>i</u> -C ₃ H ₇ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	<u>n</u> -C ₆ H ₁₃ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
15	H	-N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ O(CH ₂) ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ O ₂ CCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	<u>i</u> -C ₃ H ₇ O ₂ CCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ NC(O)CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
20			OCH ₃			
	H	-N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ NC(O)CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NC(O)CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	H ₂ NC(O)CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
25	H	-N(CH ₃) ₂		CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂		CH ₃ -	CH ₃ O	
30	H	-N(CH ₃) ₂	NCCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	H ₃ C=CHCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	HC≡CCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ OCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ OCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
35	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₂ OCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	

x

82

Table I-b (continued)

	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	-N-C ₂ H ₅ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N- <u>i</u> -C ₃ H ₇ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	-N- <u>n</u> -C ₆ H ₁₃ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N-CH ₂ -  CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N-OCH ₂ -  CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	-NHCH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-NHC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-NHC ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N-CF ₂ CF ₂ H CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	-OCH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N 	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
25	H	-N-CH ₂ CN CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N(CH ₂ CN) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
30	4-Cl	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-CF ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-NO ₂	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-CH ₃ O	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-F	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-Br	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-CH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-CN	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	

x

83

Table I-b (continued)

	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	4-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-SCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-SO ₂ CH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-NH ₂	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCCH}_3 \end{array}$	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCNHCH}_3 \end{array}$	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCOCH}_3 \end{array}$	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	C ₂ H ₅ O	
20	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	C ₂ H ₅ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{HNCCH}_2\text{-} \end{array}$	CH ₃ -	CH ₃ O	
25	H	-N(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{HNCCH}_2\text{-} \end{array}$	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHNHCCH}_2\text{-} \end{array}$	CH ₃ -	CH ₃ O	

30

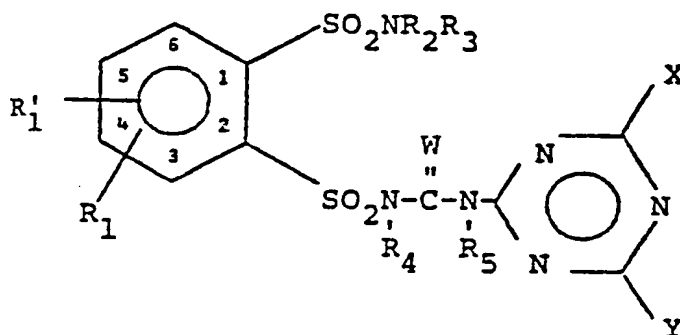
35

x

84

Table II

5



10

	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	OCH ₃	OCH ₃	200-203°(d)
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	OCH ₃	CH ₃	194-196°(d)
15	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	210-212°(d)
	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	OCH ₃	OCH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	O	OCH ₃	OCH ₃	167-170°(d)
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	H	H	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃	
20	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CF ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	NHCH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CF ₃ CH ₂ O	glass
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ CH ₂ O	163-167°
25	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	SCH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O(CH ₂) ₂ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₃ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O(CH ₂) ₂ -	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ -	
30	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ CH ₃	179-186°(d)
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ C ₃ H ₇	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	OCHCO ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	OCHCO ₂ C ₂ H ₅	
35	H	4-Br	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	193-195°(d)
	H	4-Br	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	213-214°(d)

x

 85
 Table II (continued)

	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	$\text{OCH}_2\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
5	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	$\text{OCH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	H	CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	$\text{OCHCO}_2\overset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{C}}}-\text{C}_3\text{H}_7$	
10	H	4-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	193-198°
	H	4-Br	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	199.5-200° (d)
	H	4-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	169-175° (d)
	H	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	207-209° (d)
	H	4-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	
15	H	4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	184-186° (d)
	H	4-CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	157-167°
	H	4-NH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	175-185° (d)
	H	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	
	H	4-CN	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
20	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
		O								
	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25		O								
	H	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	186.5-189° (d)
	H	3-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	5-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	6-Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
30	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	175-177°
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃	CH ₃ O	170-176°
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃	CH ₃	179-181°
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	S	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	S	CH ₃	CH ₃ O	
35	H	4-NH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	175-185° (d)
	H	4-C ₂ H ₅ O-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	180-183° (d)
	H	4-C ₂ H ₅ O-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	179-181° (d)
	H	4-C ₂ H ₅ O-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	170-180° (d)

x

86

Table II(continued)






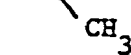

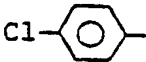
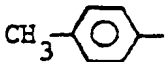
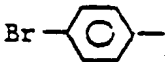
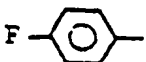
	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p.(°C)</u>
5	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	<u>n</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	110-165°
	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	<u>n</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	glass
	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	glass
	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	170-172°
	H	H	<u>sec</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	glass
10	H	H	<u>sec</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	glass
	H	H	<u>n</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	<u>n</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	123-134°
	H	H	<u>1</u> -C ₃ H ₇	<u>1</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	glass
	H	H	<u>1</u> -C ₃ H ₇	<u>1</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ -	167-174°
15	H	H	CH ₂ =CHCH ₂ -	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	<u>n</u> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
20	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
30	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NC}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	NCCH ₂ -	NCCH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	CH ₃ O(CH ₂) ₂ -	CH ₃ O(CH ₂) ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	CH ₃ OCH-CH ₂ - CH ₃	CH ₃ OCH-CH ₂ - CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
35	H	H	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	H	H	S	CH ₃ O	CH ₃ O	154-156°(d)



Table II (continued)

	R'_1	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	W	X	Y	m.p. (°C)
5	H	H	$n-C_6H_{13}$	$n-C_4H_9$	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	190-194°
	H	H	CH ₃ O	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-CHCO ₂ CH ₃ CH ₃	-CHCO ₂ CH ₃ CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
10	H	H	-CH ₂ CO ₂ <	-CH ₂ CO ₂ <	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-CH ₂ CN(CH ₃) ₂	-CH ₂ CN(CH ₃) ₂	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
15	H	H	-CH ₂ CN(C ₃ H ₇) ₂	-CH ₂ CN(C ₃ H ₇) ₂	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-CH(CN(CH ₃) ₂) CH ₃	-CH(CN(CH ₃) ₂) CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
20	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	208-210° (d) 217-219° (d)
	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-CF ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-(CH ₂) ₅ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25	H	H	-(CH ₂) ₆ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	197-199°
	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	glass
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	173-177°
30	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	180-183°
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
35	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	

x

89

Table II (continued)

	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
	H	4-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	177-188°(d)
	H	4-F	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	210-212°(d)
5	H	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	202-204°(d)
	H	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	210-213°(d)
	H	4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	180-184°(d)
	H	4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	188-192°(d)
	H	4-NH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	4-NH ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CN	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-CN	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
15	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-CH ₃ S-	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₃ SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	4-CH ₃ SO ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-N=C=O	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
20		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCCH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCCH(CH}_3)_2 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCNHCH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCNHCH(CH}_3)_2 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	-OCHCO ₂ H CH ₃	
30	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	-CO ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CO ₂ H	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CO ₂ 	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₃	
35	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ 	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₂ CO ₂ H	

x

90

Table II(continued)










	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	H	CH ₃ O	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	182-186°
	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	179-180°
	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	189-192°
	H	H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	144-147°
	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	215-217°
10	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	181-195°
	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	187-190°
	H	H	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	113-116°
	H	H	sec-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	glass
15	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	114-116°
	H	H		CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	189-191°
20	H	H	 -CH ₂	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	179-183°(d)
	H	H	 -CH ₂	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	171-175°(c)
25	H	H	 -CH ₂	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	H	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	170-185°
	H	H	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	162-170°
	H	H	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃	CH ₃	161-164°
	H	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
30	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃	CH ₃	196-198°
	H	H	-(CH ₂) ₅ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	191-195°
	H	H	-(CH ₂) ₅ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	197-201°
	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	209-212°
	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	192-199°
35	H	H	-(CH ₂) ₆ -		H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	glass
	H	H	-(CH ₂) ₆ -		H	H	O	CH ₃	CH ₃	184-186°

Table II (continued)

	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	H	H	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>n</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>i</u> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>n</u> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	H	H	<u>t</u> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>sec</u> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<u>n</u> -C ₆ H ₁₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	H	 -CH ₂ O-	CH ₃ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CHO- CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	H	 -CH ₂ O- Cl	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CH ₂ O- CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
25	H	H	CF ₃ CH ₂ -	CF ₃ CH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	CF ₃ CHFCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
30	H	H	CH ₃ -	HBrFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HClFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	171-173°(d)
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	155-157°(d)
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃	CH ₃	184-188°(d)

35

x

92

Table II(continued)



	$\underline{R_1'}$	$\underline{R_1}$	$\underline{R_2}$	$\underline{R_3}$	$\underline{R_4}$	$\underline{R_5}$	\underline{W}	\underline{X}	\underline{Y}	$\underline{m.p. (^{\circ}C)}$
5	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCOCH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCO}-\underline{1}\text{-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CN	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CH ₂ CN	
10	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ Cl	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-N ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-OCH ₂ CH=CH ₂	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-OCH ₂ C≡CH	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-N-CH ₂ CN	
15									CH ₃	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-CCH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-C}-\underline{1}\text{-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
20	H	4-CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₂ O- $\underline{1}$ -C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	H	4-CH ₂ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ SCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
25										

30

35

x

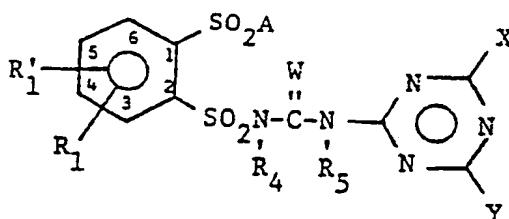
Table II (continued)





	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	H	-CH ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-C(CH ₃) ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	-CH ₂ 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
10	H	H	-CH ₂ 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	
	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	-CH(CH ₃) ₂	

x

94

Table II--a



	<u>A</u>	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p. (°C)</u>
10	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	194-196°(d)
	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	189-190°(d)
	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	186-189°(d)
	 -O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	190-194°(d)
15	 -O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	191-193°(d)
	 -O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	199-201°(d)
20	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	CBr ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	HCF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25	HCF ₂ CF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CH ₃								
30	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	Cl-  -O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	

35

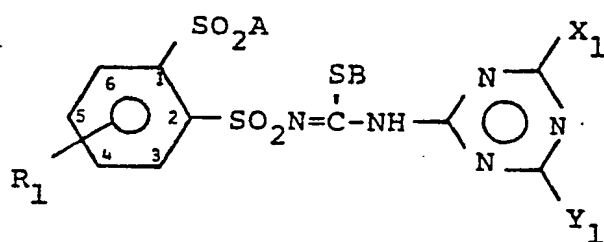
[illegible]

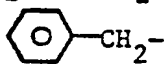
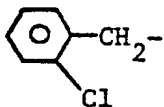
x

96

Table II-b



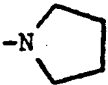
5



	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
10	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	<u>1</u> -C ₃ H ₇ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	<u>n</u> -C ₆ H ₁₃ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
15	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ O(CH ₂) ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ O ₂ CCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	<u>1</u> -C ₃ H ₇ O ₂ CCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ NC(O)CH ₂ - OCH ₃	CH ₃ -	CH ₃ O	
20	H	-N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ NC(O)CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NC(O)CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	H ₂ NC(O)CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	 -CH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
25	H	-N(CH ₃) ₂	 -CH ₂ - Cl	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	NCCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	H ₂ C=CHCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	HC≡CCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
30	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ OCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ OCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₂ -	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₂ OCH ₂ - R	CH ₃ -	CH ₃ O	
35	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ HNCCH ₂ - O	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ CH ₂ HNCCH ₂ - O	CH ₃ -	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ CHHNCCH ₂ - O	CH ₃ -	CH ₃ O	

x

Table II-b (continued)

	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	-N-C ₂ H ₅ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N- <u>i</u> -C ₃ H ₇ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	-N- <u>n</u> -C ₆ H ₁₃ CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N-CH ₂ -  CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N-OCH ₂ -  CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	-NHCH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-NHC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-NHC ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N-CF ₂ CF ₂ H CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	-OCH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N- 	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
25	H	-N-CH ₂ CN CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	H	-N(CH ₂ CN) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
30	4-Cl	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-CF ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-NO ₂	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-CH ₃ O	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-F	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-Br	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-CH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
35	4-CN	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	

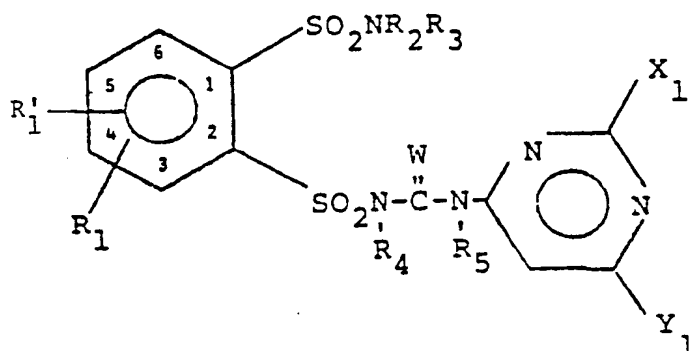
x

98

Table II-b (continued)

	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	4-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-SCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-SO ₂ CH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	4-NH ₂	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	O					
10	4-NHCCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	O					
	4-NHCNHCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
	O					
	4-NHCOCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	C ₂ H ₅ O	
20	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ O	
	H	-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	C ₂ H ₅ O	
25						
30						
35						

Table III



	R_1'	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	W	X_1	Y_1	m.p. (°C)
5	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	H	CH_3O	
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	H	CH_3	
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	
15	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	189-193° (d)
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3O	
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3O	CH_3O	
	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	CH_3	CH_3	H	CH_3	O	CH_3	CH_3	
20	H	H	CH_3	CH_3	H	H	S	CH_3	CH_3	
	H	H	CH_3CH_2-	CH_3CH_2-	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$-(\text{CH}_2)_4-$		H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4-Cl	$-(\text{CH}_2)_4-$		H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4- CF_3	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
25	H	4- $\text{CH}_3\text{S}(=\text{O})_2-$	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4-CN	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	H	H	O	CH_3	CH_3	
30	H	H	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4- NO_2	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4- CH_3O	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4- CH_3-	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	3-Cl	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
35	H	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2-$	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2-$	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	H	H	O	CH_3	CH_3	

x

100

Table III (continued)

	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	4-NCO	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-NHCCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-NHCCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
10	H	4-NH-CNHCCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-NHCNHCCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
15	H	4-NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-NHCO- <u>1</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-CCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
20	H	4-CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	4-CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H -CF ₂ CF ₂ H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	


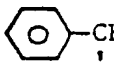
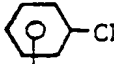
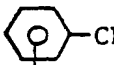
25

30

35

x

Table III (continued)



	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	H	H	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	H	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>sec</i> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	H	 -CH ₂ O-	CH ₃ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CHO- CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	H	 -CH ₂ O- Cl	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CH ₂ O- CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
25	H	H	CF ₃ CH ₂ -	CF ₃ CH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	CF ₃ CHFCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HBrrFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HClFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
30	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃	CH ₃	

35

x

102

Table III (continued)

	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCOCH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCO}-\underline{i}\text{-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-CH ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-C(CH ₃) ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10										
	H	H	-CH ₂ - 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-CH ₂ - 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	

15

20

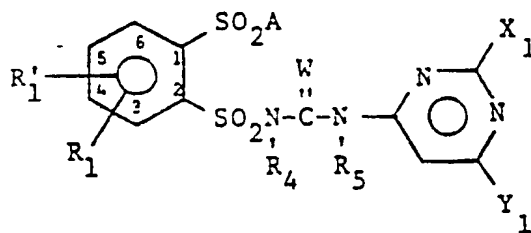
25

30

35

x

Table III-a



5

10

<u>A</u>	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	

15

	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	

20

CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
CBr ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
HCF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
HCF ₂ CF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
CF ₃ CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
CF ₃ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	

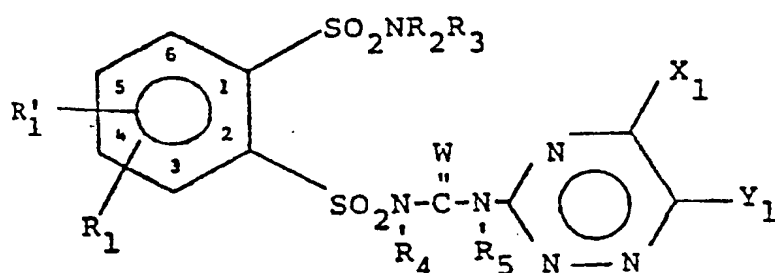
30

CH ₃								
(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	

35

Cl-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
-----	---	---	---	---	---	-------------------	-------------------	--

Table IV



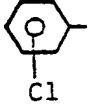
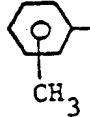


	R'_1	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	W	X_1	Y_1	m.p. (°C)
10	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	H	CH_3O	
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	H	CH_3	
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	glass
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3O	
15	H	H	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3O	CH_3O	
	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	CH_3	CH_3	H	CH_3	O	CH_3	CH_3	
	H	H	CH_3	CH_3	H	H	S	CH_3	CH_3	
20	H	H	C_2H_5	C_2H_5	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$-(\text{CH}_2)_4-$		H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4-Cl	$-(\text{CH}_2)_4-$		H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4- CF_3	C_2H_5	C_2H_5	H	H	O	CH_3	CH_3	
25	H	4- $\text{CH}_3\text{S}-$ O	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4-CN	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		H	H	O	CH_3	CH_3	
30	H	4- NO_2	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4- CH_3-	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	4- CH_3O	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	3-Cl	CH_3	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3	H	H	O	CH_3	CH_3	
35	H	H	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2-$	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2-$	H	H	O	CH_3	CH_3	
	H	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	H	H	O	CH_3	CH_3	

x

107

Table IV (continued)



	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	H	H	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10	H	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>sec</i> -C ₄ H ₉	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
15	H	H	 -CH ₂ O-	CH ₃ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CHO- CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
20	H	H	 -CH ₂ O-	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	 -CH ₂ O-	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
25	H	H	CF ₃ CH ₂ -	CF ₃ CH ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	CF ₃ CHFCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HBrFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HClFCCF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	H	H	CH ₃ -	HCF ₂ CF ₂ -	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
30	H	H	-CF ₂ CF ₂ H	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	

35

x

108

Table IV (continued)

	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCOCH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCO}-\underline{1}\text{-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-CH ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-C(CH ₃) ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
10										
	H	H	-CH ₂ 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	H	H	-CH ₂ 	CH ₃	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	

15

20

25

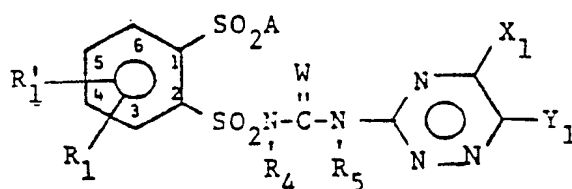
30

35






x

109

Table IV-a



5

	<u>A</u>	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>W</u>	<u>X₁</u>	<u>Y₁</u>	<u>m.p. (°C)</u>
10	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
15	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
20	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	CCl ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	CBr ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	HCF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
25	HCF ₂ CF ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CF ₃ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	CF ₃ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
30	 CH ₃	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	(CF ₃) ₂ CHO-	H	H	H	H	O	CH ₃	CH ₃	
	 O-	H	H	H	H	O	CH ₃ O	CH ₃ O	

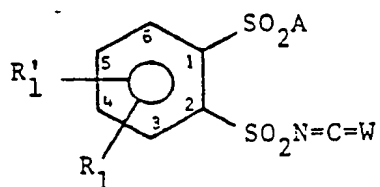
23

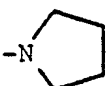
x

111

Table V

5






	<u>R₁'</u>	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>W</u>	<u>νN=C=W</u> (cm ⁻¹)
10	H	H	-N(CH ₃) ₂	0	2220
	H	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	0	2210
	H	H	-N-C ₂ H ₅ CH ₃	0	
15	H	H	-N- <u>i</u> -C ₃ H ₇ CH ₃	0	
	H	H	-N- <u>n</u> -C ₄ H ₉ CH ₃	0	
	H	H	-N- <u>n</u> -C ₃ H ₇ CH ₃	0	
20	H	H	-N- 	0	
	H	H	-N-CF ₂ CF ₂ H CH ₃	0	2230
25	H	H	-N(CF ₂ CF ₂ H) ₂	0	
	H	4-Cl	-N(CH ₃) ₂	0	2250
	H	4-CF ₃	-N(CH ₃) ₂	0	2220
	H	4-CH ₃ O-	-N(CH ₃) ₂	0	2230
30	H	4-F-	-N(CH ₃) ₂	0	2250
	H	4-CH ₃ -	-N(CH ₃) ₂	0	2240
	H	4-NO ₂ -	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	4-Br-	-N(CH ₃) ₂	0	2280
	H	4-C ₂ H ₅ O-	-N(CH ₃) ₂	0	2250

35

x

112

Table V (continued)

	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>W</u>	<u>$\nu_{N=C=W}$</u> (cm ⁻¹)
5	H	4-CN	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	4-(CH ₃) ₂ N	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	4-SCH ₃	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	4-SO ₂ CH ₃	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	H	-N(CH ₃) ₂	S	
10	5-CH ₃	4-CH ₃	-N(CH ₃) ₂	0	
	5-CH ₃ O	4-CH ₃ O	-N(CH ₃) ₂	0	
	5-F	4-Cl	-N(CH ₃) ₂	0	
	5-Cl	4-Cl	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	3-Cl	-N(CH ₃) ₂	0	
15	H	5-Cl	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	6-Cl	-N(CH ₃) ₂	0	
	H	H	-NCH ₂ CN CH ₃	0	
	H	H	-N-CH ₂ CO ₂ CH ₃ CH ₃	0	
20	H	H	-N-CH ₂ -  CH ₃	0	
	H	H	-NOCH ₂ -  CH ₃	0	
25	H	H	-O- 	0	
	H	H	-OCH ₂ CF ₃	0	
30	H	H			

35

Formulations

Useful formulations of the compounds of Formula I can be prepared in conventional ways. They include dusts, granules, pellets, suspensions, emulsions, wettable powders, emulsifiable concentrates and the like. Many of them can be applied directly. Sprayable formulations can be extended in suitable media and used at spray volumes of from a few liters to several hundred liters per hectare. High strength compositions are used primarily as concentrates which are to be diluted prior to ultimate use. The formulations, broadly, contain about 0.1% to 99% by weight of active ingredient(s) and at least one of a) about 0.1% to 20% surfactant(s) and b) about 1% to 99.9% solid or liquid diluent(s). More specifically, they will contain these ingredients in the approximate proportions set forth in Table VI.

Table VI

<u>Weight Percent*</u>				
	<u>Active</u>			
	<u>Ingredient</u>	<u>Diluent(s)</u>	<u>Surfactant(s)</u>	
20	Wettable Powders	20-90	0-74	1-10
	Oil Suspensions, Emulsions (including Emulsifiable Concentrates	5-50	40-95	0-15
25	Aqueous Suspensions	10-50	40-84	1-20
	Dusts	1-25	70-99	0-5
	Granules and Pellets	0.1-95	5-99.9	0-15
	High Strength Compositions	90-99	0-10	0-2
30				

*Active Ingredient plus at least one of a Surfactant or a Diluent equals 100 weight percent.

x

113

Table V (continued)

	<u>R'₁</u>	<u>R₁</u>	<u>A</u>	<u>W</u>	<u>$\sqrt{N=C=W}$ (cm⁻¹)</u>
5	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4-\text{CCH}_3 \end{array}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	
	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4-\text{C}-\underline{1}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	
	H	$4-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	
	H	$4-\text{CH}_3\text{O}-\underline{1}-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	
10	H	H	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	
	H	H	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	
	H	$4-\text{CH}_2\text{SCH}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	
15	H	$4-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	
	H	$\begin{array}{c} 4-\text{CH}_2\text{SCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	
20	H	H	$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \triangle \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	
	H	H	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2 \text{---} \text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	0	

25

30

35

Lower or higher levels of active ingredient can be present, depending on the intended use and the physical properties of the compound. Higher ratios of surfactant to active ingredient are sometimes desirable, and are
5 achieved by incorporation into the formulation, or by tank mixing.

Some typical solid diluents are described in Watkins, et al., "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell,
10 New Jersey, but other solids, either mined or manufactured, may be used. The more absorptive diluents are preferred for wettable powders and the denser ones for dusts. Typical liquid diluents and solvents are described in Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed.,
15 Interscience, New York, 1950. Solubility under 0.1% is preferred for suspension concentrates; solution concentrates are preferably stable against phase separation at 0°C. "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood,
20 New Jersey, as well as Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1964, list surfactants and recommended uses. All formulations can contain minor amounts of additives to reduce foaming, caking, corrosion, micro-
25 biological growth, etc.

The methods of making such compositions are well known. Solutions are prepared by simply mixing the ingredients. Fine solid compositions are made by blending, and usually grinding, as in a hammer or
30 fluid energy mill. Suspensions are prepared by wet milling (see, for example, Littler, U.S. Patent 3,060,084). Granules and pellets can be made by spraying the active material on preformed granular carriers or by agglomeration techniques. See J. E.
35 Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering,

December 4, 1967, pp. 147ff. and "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York, 1973, pp. 8-57ff.

For further information regarding the art of
5 formulation, see for example:

H. M. Loux, U.S. Patent 3,235,361, Col. 6, line 16 through Col. 7, line 19 and Examples 10 through 41.

R. W. Luckenbaugh, U.S. Patent 3,309,192, Col. 5, line 43 through Col. 7, line 62 and Examples 8, 12,
10 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 and 169-182.

H. Gysin and E. Knusli, U.S. Patent 2,891,855, Col. 3, line 66 through Col. 5, line 17 and Examples 1-4.

15 G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, pp. 81-96.

J. D. Fryer and S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, pp. 101-103.

20 Unless indicated otherwise, all parts are by weight in the following examples.

Example 41

Wettable Powder

N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-
25 dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide 90%
dioctyl sodium sulfosuccinate 0.1%
sodium ligninsulfonate 1%
synthetic fine silica 8.9%

The ingredients are blended and ground in a
30 hammer mill to produce particles almost all of which ~99% are below 100 microns in size. The product is sifted through a U.S.S. No. 50 screen and packaged.

Example 42Granule

- | | | |
|---|-------------------------------|-----|
| | wettable powder of Example 41 | 10% |
| | attapulgate granules | 90% |
| 5 | (U.S.S. #20-40; 0.84-0.42 mm) | |

A slurry of wettable powder containing 50% solids is sprayed on the surface of attapulgate granules in a double-cone blender. The granules are dried and packaged.

10.

Example 43Wettable Powder

N'-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-

- | | | |
|----|---------------------------------------|------|
| | N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide | 40% |
| | dioctyl sodium sulfosuccinate | 1.5% |
| 15 | sodium ligninsulfonate | 3% |
| | low viscosity methyl cellulose | 1.5% |
| | attapulgate | 54% |

- The ingredients are thoroughly blended, passed through an air mill, to produce an average particle size under 15 microns, reblended, and sifted through a U.S.S. No. 50 sieve (0.3 mm opening) before packaging.

20

Example 44Granule

- | | | |
|----|-------------------------------|-----|
| 25 | wettable powder of Example 43 | 25% |
| | gypsum | 64% |
| | potassium sulfate | 11% |

- The ingredients are blended in a rotating mixer and water sprayed onto the tumbling mixture to accomplish granulation. When most of the material has reached the desired range of 1.0 to 0.42 mm (U.S.S. #18-40 sieves), the granules are removed, dried, and screened. Over-size material is crushed to produce additional material in the desired range. These granules contain 10% active ingredient.

35

Example 45Wettable Powder

N'-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-

	N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide	80%
5	sodium alkyl naphthalenesulfonate	2%
	sodium ligninsulfonate	2%
	synthetic amorphous silica	3%
	kaolinite	13%

The ingredients are blended and coarsely ground in a hammer mill to produce particles essentially all below 100 microns in size. The material is then re-blended, sifted through a U.S.S. No. 50 sieve (0.3 mm opening) and packaged.

Example 46Wettable Powder

N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-

	dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide	65%
	dodecylphenol polyethylene glycol	
	ether	2%
20	sodium ligninsulfonate	4%
	sodium silicoaluminate	6%
	montmorillonite (calcined)	23%

The ingredients are thoroughly blended. The liquid surfactant is added by spraying onto the solid ingredients in the blender. After grinding in a hammer mill to produce particles essentially all below 100 microns, the material is reblended, sifted through a U.S.S. No. 50 sieve (0.3 mm opening) and packaged.

Example 47Wettable Powder

N'-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-

	N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide	50%
	sodium alkyl naphthalenesulfonate	2%
	low viscosity methyl cellulose	2%
35	diatomaceous earth	46%

The ingredients are blended, coarsely hammer milled and then air milled to produce particles of active essentially all below 10 microns in diameter. The product is reblended before packaging.

5

Example 48Oil Suspension

N'-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-

N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide 25%

polyoxyethylene sorbitol hexaoleate 5%

10 highly aliphatic hydrocarbon oil 70%

The ingredients are ground together in a sand mill until the solid particles have been reduced to under about 5 microns. The resulting suspension may be applied directly, but preferably after being

15 extended with oils or emulsified in water.

Example 49Aqueous Suspension

N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-

dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide 25%

20 hydrated attapulgite 3%

crude calcium ligninsulfonate 10%

sodium dihydrogen phosphate 0.5%

water 61.5%

The ingredients are ground together in a ball or
25 roller mill until the solid particles have been reduced to diameters under 10 microns, and then packaged.

30

35



Example 50Extruded Pellet

N'-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-

	N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide	25%
5	anhydrous sodium sulfate	10%
	crude calcium ligninsulfonate	5%
	sodium alkyl naphthalenesulfonate	1%
	calcium/magnesium bentonite	59%

The ingredients are blended, hammer milled and
10 then moistened with about 12% water. The mixture is
extruded as cyclinders about 3 mm diameter which are
cut to product pellets about 3 mm long. These may be
used directly after drying, or the dried pellets may
be crushed to pass a U.S.S. No. 20 sieve (0.84 mm
15 openings). The granules held on a U.S.S. No. 40 sieve
(0.42 mm openings) may be packaged for use and the
fines recycled.

Example 51Solution

20 N'-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-

	N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide	5%
	dimethylformamide	95%

The ingredients are combined and stirred to pro-
duce a solution, which can be used for low volume
25 applications.

30

35

x

121

Utility

The compounds of the present invention are highly active herbicides. They have utility for broad spectrum pre- and/or post-emergence weed control in areas where
5 complete control of all vegetation is desired, such as around fuel storage tanks, ammunition depots, industrial storage areas, oil well sites, drive-in theaters, around billboards, highway and railroad structures. Alternatively, some of the subject com-
10 pounds are useful for the selective pre- or post-emergence weed control in crops, such as corn, wheat and rice. By properly selecting rate and time of application, compounds of this invention may be used also to modify plant growth beneficially.

15 The precise amount of the compound of Formula I to be used in any given situation will vary according to the particular end result desired, including their use as selective or general herbicides, the crop species involved, the amount of foliage present, the species
20 of weeds to be controlled, the soil type, the formulation and mode of application, weather conditions, etc. Since so many variables play a role, it is not possible to state a rate of application suitable for all situations. Broadly speaking, the compounds of this inven-
25 tion are used at levels of about 0.001 to 10 kg/ha with a preferred range of 0.03 to 5 kg/ha. In general, the higher rates of application from within this range will be selected for adverse conditions, where extended persistence in soil is desired, or for non-
30 selective weed control purposes.

The compounds of Formula I may be combined with other herbicides and are particularly useful in combination with substituted urea herbicides such as 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea; the triazines such
35 as 2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine:

x

122

the uracils such as 5-bromo-3-sec-butyl-6-methyl-
uracil; N-(phosponomethyl)glycine; 3-cyclohexyl-
1-methyl-6-dimethylamino-s-triazine-2,4(1H,3H)-
dione; N,N-dimethyl-2,2-diphenylacetamide; 2,4-
5 dichlorophenoxyacetic acid (and closely related
compounds; 4-chloro-2-butynyl-3-chlorophenylcarbamate;
diisopropylthiolcarbamic acid; ester with 2,3-dichloro-
allyl alcohol; diisopropylthiolcarbamic acid, S-(2,3,3-
trichloroallyl)ester; ethyl-N-benzoyl-N-(3,4-dichloro-
10 phenyl)-2-aminopropionate; 1,2-dimethyl-3,5-diphenyl-
pyrazolium methylsulfate; methyl 2-[4-(2,4-dichloro-
phenoxy)-phenoxy]propanoate; 4-amino-6-tert-butyl-3-
(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one; 3-(3,4-dichloro-
phenyl)-1-methoxy-1-methylurea; 3-isopropyl-1H-2,1,3-
15 benzothiodiazin-(4)-3H-one-2,2-dioxide; α,α,α -tri-
fluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine; 1,1'-
dimethyl-4,4'-bipyridinium ion; monosodium methane-
arsonate; 2-chloro-2',6'-diethyl(methoxymethyl)acetani-
lide; and 1,1-dimethyl-3(α,α,α -trifluoro-m-tolyl)-urea.

20 The activity of these compounds was discovered in
greenhouse tests. The tests are described and the
data resulting from them are shown below.

25

30

35

x

123

Test Procedure A

Seeds of crabgrass (Digitaria spp.), barnyardgrass (Echinochloa crusgalli), wild oats (Avena fatua), cassia (Cassia tora), morningglory (Ipomoea spp.), cocklebur (Xanthium spp.), sorghum, corn, soybean, rice, wheat and nutsedge tubers (Cyperus rotundus) were planted in a growth medium and treated pre-emergence with a nonphytotoxic solvent solution of the compounds. At the same time, cotton having five leaves (including cotyledonary ones), bush beans with the third trifoliolate leaf expanding, crabgrass with two leaves, barnyardgrass with two leaves, wild oats with two leaves, cassia with three leaves (including cotyledonary ones), morningglory with four leaves (including the cotyledonary ones), cocklebur with four leaves (including cotyledonary ones), sorghum with four leaves, corn with four leaves, soybean with two cotyledonary leaves, rice with three leaves, wheat with one leaf, and nutsedge with three-five leaves were sprayed with a nonphytotoxic solvent solution of the compounds. Other containers of the above mentioned weeds and crops were treated pre- or post-emergence with the same nonphytotoxic solvent so as to provide a solvent control. A set of untreated control plants was also included for comparison. Pre-emergence and post-emergence treated plants and controls were maintained in a greenhouse for sixteen days, then all treated plants were compared with their respective controls and rated visually for response to treatment using the following rating system and symbols:

0 = no effect

10 = maximum effect

C = chlorosis or necrosis

D = defoliation

RECEIVED 1964

x

124

E = emergence inhibition

G = growth retardation

H = formative effects

U = unusual pigmentation

5

6Y = abscised buds or flowers

10

15

20

25

30

35

125

Test A

5

10

15

20

25

30

35

Rate, kg/ha	0.4	0.4	0.4
POST-EMERGENCE			
BUSHBEAN	9C	9C	3C, 9G, 6Y
COTTON	9C	9C	9C
MORNINGGLORY	10C	10C	10C
COCKLEBUR	9C	4C, 9G	5C, 9G
CASSIA	8C	9C	5C, 9G
NUTSEDGE	8G	2C, 9G	8G
CRABGRASS	5C, 9G	5C, 9G	4C, 9G
BARNYARDGRASS	9C	9C	9C
WILD OATS	9C	8C	4C, 7G
WHEAT	9C	4C, 7G	3C, 6G
CORN	9C	9C	6U, 9G
SOYBEAN	9C	5C, 8G	5C, 9G
RICE	5C, 9G	5C, 9G	5C, 9G
SORGHUM	9C	9C	3U, 9G
PRE-EMERGENCE			
MORNINGGLORY	9G	9G	9G
COCKLEBUR	8G	8G	9G
CASSIA	9G	9G	9G
NUTSEDGE	10E	10E	10E
CRABGRASS	2C, 9G	5C, 9G	5C, 9G
BARNYARDGRASS	10H	9H	3C, 9H
WILD OATS	2C, 6G	3C, 7G	4C, 8G
WHEAT	9H	9H	9H
CORN	9G	10E	9G
SOYBEAN	9H	9H	9H
RICE	10E	10E	10E
SORGHUM	10H	10E	2C, 9H



Test A (continued)

5

10

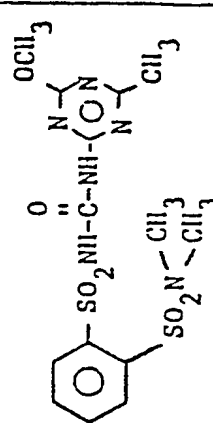
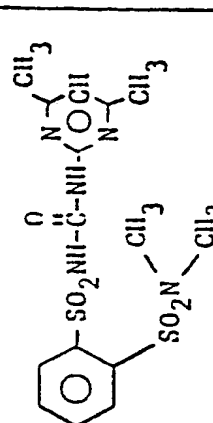
15

20

25

30

35

		
kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	9D, 9G	9D, 9G
COTTON	9C	9C
MORNINGGLORY	10C	10C
COCKLEBUR	10C	9C
CASSIA	9C	5C, 9G
NUTSEDGE	8G	6C, 9G
CRABGRASS	9C	9C
BARNYARDGRASS	9C	10C
WILD OATS	9C	9C
WHEAT	4C, 8G	5C, 9G
CORN	10C	9C
SOYBEAN	9C	9C
RICE	9C	9C
SORGHUM	9C	10C
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	3C, 9H	9G
COCKLEBUR	9H	9H
CASSIA	2C, 9G	3C, 9G
NUTSEDGE	9G	10E
CRABGRASS	10E	4C, 9H
BARNYARDGRASS	2C, 9H	5C, 9H
WILD OATS	2C, 9G	3C, 9G
WHEAT	9H	9H
CORN	1C, 9G	9H
SOYBEAN	9H	9H
RICE	10E	10E
SORGHUM	10H	10H



Test A (continued)

5

10

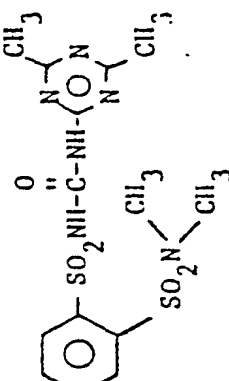
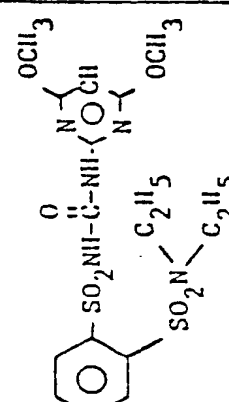
15

20

25

30

35

		
kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	9C	5C, 9G
COTTON	9C	2U, 4C, 9G
MORNINGGLORY	9C	9C
COCKLEBUR	10C	9C
CASSIA	9C	9C
NUTSEDGE	7G	2C, 8G
CRABGRASS	9C	6G
BARNYARDGRASS	9C	9C
WILD OATS	9C	1C, 5G
WHEAT	10C	0
CORN	10C	9G
SOYBEAN	9C	3C, 9G
RICE	9C	2C, 7G
SORGHUM	10C	2C, 8G
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	1C, 9G	8G
COCKLEBUR	9H	9H
CASSIA	2C, 9G	2C, 8G
NUTSEDGE	1C, 8G	10E
CRABGRASS	9H	8G
BARNYARDGRASS	9H	1C, 9H
WILD OATS	3C, 9H	1C, 9G
WHEAT	9H	9G
CORN	9H	9G
SOYBEAN	9H	6H
RICE	10E	10E
SORGHUM	10H	9G

Test A (continued)

5

10

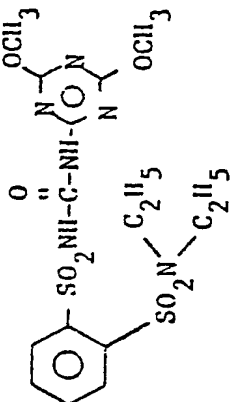
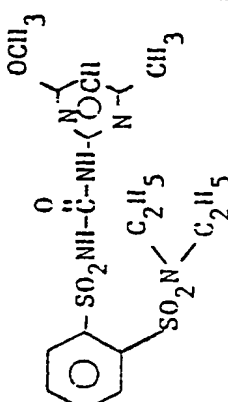
15

20

25

30

35

		
kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	4G, 8G, 6Y	4C, 9G, 6Y
COTTON	4C, 8G	5C, 9G
MORNINGGLORY	9C	10C
COCKLEBUR	2C, 9G	5C, 9G
CASSIA	5C, 9G	5C, 9G
NUTSEDGE	0	1C, 8G
CRABGRASS	2C, 9G	5G
BARNYARDGRASS	9C	5C, 9H
WILD OATS	5C, 9H	1C, 6G
WHEAT	3C, 8G	2C, 4G
CORN	5U, 9G	2C, 9H
SOYBEAN	2C, 9G	2C, 9G
RICE	5C, 9G	5C, 9G
SORGHUM	5C, 9G	5C, 9G
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	5C, 9G	9G
COCKLEBUR	9H	9H
CASSIA	5C, 8G	4C, 9G
NUTSEDGE	7G	9G
CRABGRASS	1C, 7G	1C, 9G
BARNYARDGRASS	9H	1C, 9H
WILD OATS	8G	1C, 8G
WHEAT	8G	8G
CORN	9G	1C, 9G
SOYBEAN	2C, 4H	2C, 8H
RICE	10E	10E
SORGHUM	2C, 9H	9H

Test A (continued)

5

10

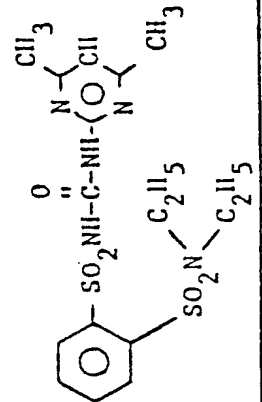
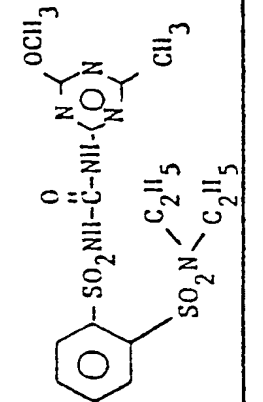
15

20

25

30

35

		
kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	2C, 8G, 6Y	5C, 7G, 6Y
COTTON	3C, 6G	3C, 4H
MORNINGGLORY	5C, 9G	9C
COCKLEBUR	5C, 9G	9C
CASSIA	4C, 6G	3C, 7G
NUTSEDGE	6G	0
CRABGRASS	2G	2C, 9G
BARNYARDGRASS	2C, 9H	10C
WILD OATS	2C, 9H	5C, 8G
WHEAT	2C, 5G	3C, 8G
CORN	6H	10C
SOYBEAN	2C, 9H	3C, 9G
RICE	5C, 9G	6C, 9G
SORGHUM	4C, 9G	6C, 9G
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	3C, 9G	5C, 9G
COCKLEBUR	9H	9H
CASSIA	2C, 6G	5C, 7G
NUTSEDGE	7G	2G
CRABGRASS	5G	8G
BARNYARDGRASS	9H	2C, 9H
WILD OATS	7G	8G
WHEAT	5G	8G
CORN	9G	9G
SOYBEAN	1C, 4G	2C, 3G
RICE	9H	10E
SORGHUM	9H	9H

Test A (continued)

5

10

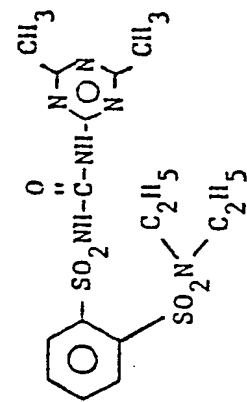
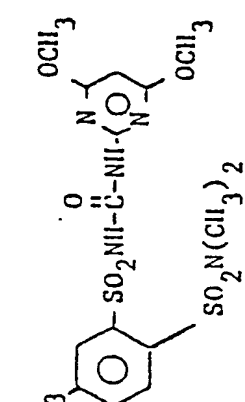
15

20

25

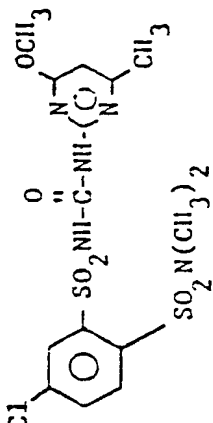
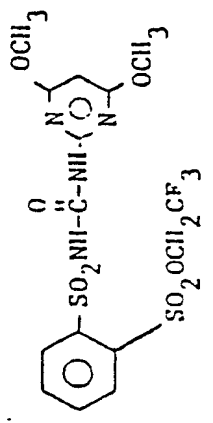
30

35

		
kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	3C, 5G, 6Y	9C
COTTON	4C, 6H	1U, 3C, 9G
MORNINGGLORY	5C, 9G	9C
COCKLEBUR	5C, 9G	9C
CASSIA	4C	8C
NUTSEDGE	1C, 3G	2C, 9G
CRABGRASS	4G	0
BARNYARDGRASS	2C, 9H	1C, 5H
WILD OATS	2C, 6G	2C, 4G
WHEAT	3C	2C, 3G
CORN	9C	2H, 6G
SOYBEAN	2C, 8H	2C, 9G
RICE	5C, 9G	2C, 6G
SORGHUM	9C	2U, 9G
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	2C, 9G	9G
COCKLEBUR	9H	9G
CASSIA	5C, 6G	1C, 9G
NUTSEDGE	7G	10E
CRABGRASS	2C, 8G	2G
BARNYARDGRASS	1C, 9H	2C, 8H
WILD OATS	2C, 7G	1C, 7G
WHEAT	8G	8G
CORN	9G	1C, 8G
SOYBEAN	1C, 1H	9H
RICE	10E	-
SORGHUM	9H	1C, 9H

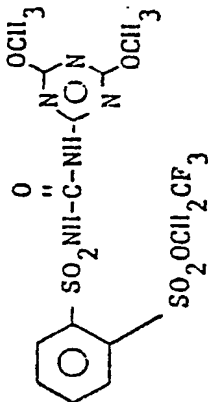
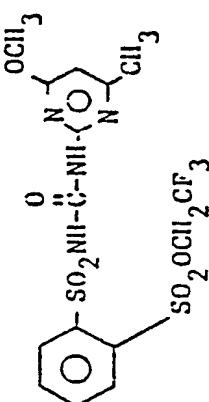


Test A (continued)

		
kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	9D, 9G, 6Y	9D, 9G, 6Y
COTTON	5C, 9G	9C
MORNINGGLORY	3C, 9G	10C
COCKLEBUR	3C, 9G	4C, 9G
CASSIA	5C, 9G	5C, 9G
NUTSEDGE	5C, 9G	2C, 9G
CRABGRASS	2C, 5G	3C
BARNYARDGRASS	3C, 9H	6C, 9H
WILD OATS	1C, 6G	0
WHEAT	2C, 7G	0
CORN	2C, 9H	2G
SOYBEAN	3C, 9H	9C
RICE	4C, 8G	6G
SORGHUM	2U, 9G	2H, 9G
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	9G	9G
COCKLEBUR	9G	9G
CASSIA	2C, 9G	8G
NUTSEDGE	10E	10E
CRABGRASS	1C, 8G	2C, 7G
BARNYARDGRASS	5C, 9H	3C, 8H
WILD OATS	1C, 9G	0
WHEAT	1C, 9G	0
CORN	1C, 9G	8G
SOYBEAN	10E	2C, 8H
RICE	10E	2C, 9H
SORGHUM	2C, 9H	2C, 9H



Test A (continued)

5			
10	kg/ha	0.1	0.1
	POST-EMERGENCE		
	BUSHBEAN	9D, 9G, 6Y	4C, 9G, 6Y
	COTTON	2H, 5C, 9G	6C, 9G
	MORNINGGLORY	10C	10C
	COCKLEBUR	9C	5C, 9G
20	CASSIA	3C, 8H	2C, 5H
	NUTSEDGE	5G	2C, 8G
	CRABGRASS	2C, 5G	2G
	BARNYARDGRASS	2C, 5H	2C, 9H
	WILD OATS	0	0
	WHEAT	0	0
	CORN	2U, 9G	9H
25	SOYBEAN	3C, 9G	3C, 9G
	RICE	1C, 5G	1C, 2G
	SORGHUM	2C, 9H	1C, 9H
	PRE-EMERGENCE		
	MORNINGGLORY	1C, 9G	9G
	COCKLEBUR	8H	9G
	CASSIA	4C, 8G	2C, 9G
30	NUTSEDGE	10E	9G
	CRABGRASS	2G	1C
	BARNYARDGRASS	2C, 6G	3C, 9H
	WILD OATS	5G	2C, 8G
	WHEAT	0	1G
	CORN	2C, 9G	1C, 9G
	SOYBEAN	2C, 8H	1C, 9H
35	RICE	2C, 8G	2C, 8H
	SORGHUM	1C, 9G	1U, 9G

Test A (continued)

5

10

15

20

25

30

35

kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	9D, 9G, 6Y	9D, 9G, 6Y
COTTON	6C, 9G	9C
MORNINGGLORY	9C	10C
COCKLEBUR	9C	5C, 9G
CASSIA	2C, 6H	6C, 9G
NUTSEDGE	4G	9G
CRABGRASS	3G	5C, 9G
BARNYARDGRASS	4C, 9H	5C, 9G
WILD OATS	0	2C, 9G
WHEAT	0	2C, 9G
CORN	2U, 9G	2C, 9G
SOYBEAN	3C, 9G	9C
RICE	7G	6C, 9G
SORGHUM	5C, 9G	3C, 9G
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	9G	5C, 9G
COCKLEBUR	9G	8H
CASSIA	4C, 9G	9G
NUTSEDGE	0	10E
CRABGRASS	2G	2C, 9G
BARNYARDGRASS	2C, 7G	9H
WILD OATS	6G	3C, 9G
WHEAT	3G	2C, 9G
CORN	9G	2C, 9G
SOYBEAN	9H	8H
RICE	2C, 8G	10E
SORGHUM	1C, 9G	5C, 9H

Test A (continued)

5

10

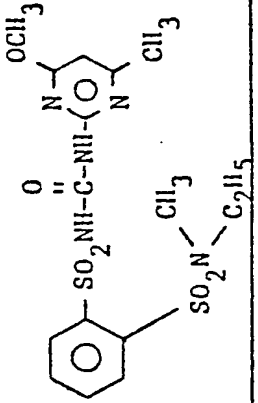
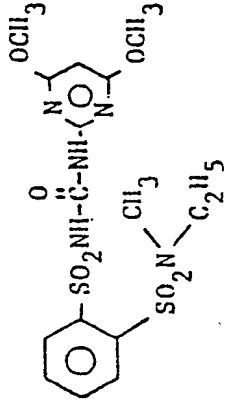
15

20

25

30

35

		
kg/ha	0.1	0.1
POST-EMERGENCE		
BUSHBEAN	9C	7C, 9G, 6Y
COTTON	9C	6C, 9G
MORNINGGLORY	9C	10C
COCKLEBUR	5C, 9G	5C, 9G
CASSIA	9C	9C
NUTSEDGE	9G	9G
CRABGRASS	4C, 9G	4C, 9G
BARNYARDGRASS	6C, 9G	5C, 9G
WILD OATS	2C, 9G	2C, 9G
WHEAT	3C, 9G	2C, 9G
CORN	2C, 9G	2C, 9G
SOYBEAN	9C	5C, 9G
RICE	6C, 9G	5C, 9G
SORGHUM	1C, 9G	2C, 9G
PRE-EMERGENCE		
MORNINGGLORY	9G	9G
COCKLEBUR	9H	9H
CASSIA	9G	9G
NUTSEDGE	10E	10E
CRABGRASS	4C, 9G	4C, 9G
BARNYARDGRASS	9H	9H
WILD OATS	4C, 9G	2C, 8G
WHEAT	2C, 9G	1C, 7G
CORN	1C, 9G	9G
SOYBEAN	9H	8H
RICE	10E	10E
SORGHUM	6C, 9H	9H



Test Procedure B

Two plastic bulb pans were filled with fertilized and limed Fallsington silt loam soil. One pan was planted with corn, sorghum, Kentucky bluegrass and several grassy weeds. The other pan was planted with cotton, soybeans, purple nutsedge (Cyperus rotundus), and several broadleaf weeds. The following grassy and broadleaf weeds were planted: crabgrass (Digitaria sanguinalis), barnyardgrass (Echinochloa crusgalli), wild oats (Avena fatua), johnsongrass (Sorghum halepense), dallisgrass (Paspalum dilatatum), giant foxtail (Setaria faberii), cheatgrass (Bromus secalinus), mustard (Brassica arvensis), cocklebur (Xanthium pennsylvanicum), pigweed (Amaranthus retroflexus), morningglory (Ipomoea hederacea), cassia (Cassia tora), teaweed (Sida spinosa), velvetleaf (Abutilon theophrasti), and jimsonweed (Datura stramonium). A 12.5 cm diameter plastic pot was also filled with prepared soil and planted with rice and wheat. Another 12.5 cm pot was planted with sugarbeets. The above four containers were treated pre-emergence with several test compounds within the scope of the invention.

Twenty-eight days after treatment, the plants were evaluated and visually rated for response to the chemical treatments utilizing the rating system described previously for Test A. The data are summarized in Test B.

Test B

5

10

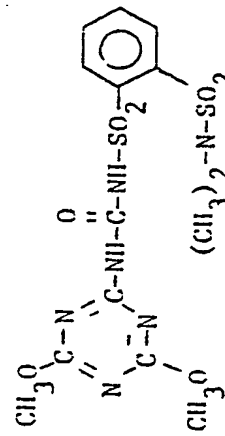
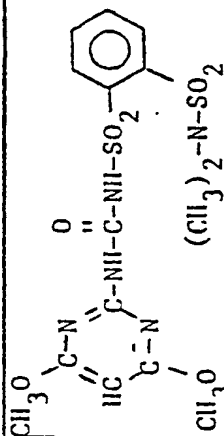
15

20

25

30

35



Rate, kg/ha

0.06

0.25

0.06

0.25

Crabgrass

9C,9G

10C

9C,9G

9C,9G

Barnyardgrass

10C

10C

10C

10C

Sorghum

10E

10E

10E

10C

Wild Oats

4C,6G

9C,6G

3C,5G

8C,6G

Johnsongrass

9C,9G

10C

9C,9G

9C,9G

Dallisgrass

3C,8G

6C,9G

4G

6G

Giant Foxtail

10C

10C

9C,9G

10C

Kv. bluegrass

10C

10C

10C

10C

Cheatgrass

10C

10C

6C,8G

10C

Sugarbeets

8E,8G

10C

10C

10C

Corn

9C,8G

10C

10C

10E

Mustard

10C

10C

10C

9C,9G

Cocklebur

7G

7G

8G

8G

Pigweed

10E

10E

10E

10E

Nutsedge

8E,8G

10E

6G

8G

Cotton

8G

8C,9G

8G

8G

Morningglory

8G

6C,8G

8C,8G

10C

Cassia

7C,8G

9C,9G

5C,8G

7C,9G

Tea weed

10C

10C

8C,7G

6C,7G

Velvetleaf

10C

10C

10C

10C

Jimsonweed

3C,8G

2C,8G

3C,8G

5C,8G

Soybean

7H,7G

8C,8G

8C,8G

8C,8G

Rice

10C

10E

10E

10E

Wheat

4C,7G

10E

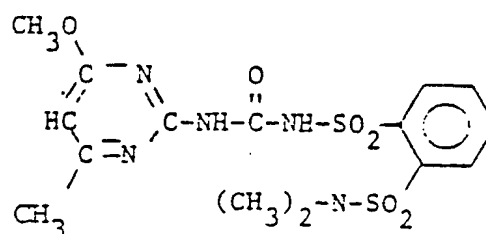
6G

5C,6G

Test B (continued)

5

10



15

20

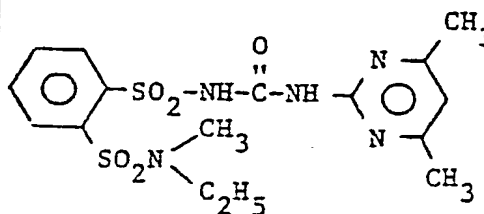
25

30

35

Rate kg/ha	0.008	0.03	0.06	0.25
Crabgrass	3H, 7G	7C, 9G	10C	10C
Barnyardgrass	10C	10C	10C	10C
Sorghum	10C	10C	10E	10E
Wild Oats	5C, 7G	8C, 7G	8C, 6G	9C, 7G
Johnsongrass	8C, 9G	9C, 9G	9C, 9G	10C
Dallisgrass	6G	5H, 9G	7C, 9G	10C
Giant Foxtail	9C, 9G	10C	10C	10C
Ky. bluegrass	10C	10C	10C	10C
Cheatgrass	10C	10C	10E	10E
Sugarbeets	7C, 8G	10C	8C, 9G	10C
Corn	6C, 8G	10C	10C	10C
Mustard	10C	10C	10C	10C
Cocklebur	5H, 7G	7H, 8G	8G	3C, 8G
Pigweed	-	-	10E	10E
Nutsedge	9G	10E	8E, 9G	10E
Cotton	8G	8G	3H, 7G	8C, 9G
Morningglory	4C, 8G	10C	5C, 8G	10C
Cassia	5C, 6G	5C, 8G	6C, 8G	7C, 8G
Tea weed	5C, 7G	10C	9C, 8G	9C, 8G
Velvetleaf	3G	10C	9C, 8G	10C
Jimsonweed	3C, 7G	7C, 8G	6C, 8G	8C, 8G
Soybean	-	-	3C, 8G	8C, 8G
Rice	10E	10E	10E	10E
Wheat	6C, 8G	10C	8C, 8G	10C

Test B (continued)

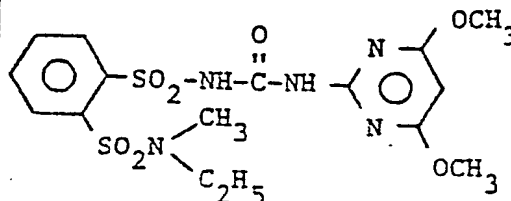


	Rate kg/ha	0.03	0.12
15	Crabgrass	4G	7G
	Barnyardgrass	7G, 3C	8G, 6C
	Sorghum	10C	10C
	Wild Oats	5G, 3C	6G, 4C
	Johnsongrass	8G, 3H	8G, 5C
20	Giant foxtail	6G, 3C	10C
	Kv. bluegrass	7G, 3C	8G, 6C
	Cheatgrass	8G, 8C	9G, 9C
	Sugarbeets	6G, 4C	8G, 6C
	Corn	6G, 5H	8G, 5U
	Mustard	8G, 9C	9G, 9C
	Cocklebur	6G, 5H	7G, 5H
	Nutsedge	8G	9G
25	Cotton	8G	8G
	Morningglory	8G	8G, 4C
	Cassia	5G	8G, 7C
	Teaweed	3C	8C
	Velvetleaf	5G, 5C	7G, 7C
	Jimsonweed	5G, 6C	8G, 9C
	Soybean	0	2G, 1C
30	Rice	10E	10E
	Wheat	5G, 3C	7G, 5C
35			

Test B (continued)

5			
10			
15	Rate kg/ha	0.03	0.12
	Crabgrass	7G.2C	8G.4C
	Barnyardgrass	7G.5C	8G.7C
	Sorghum	10C	10C
	Wild Oats	5G.3C	6G.3C
	Johnsongrass	7G.5H	8G.5C
20	Giant foxtail	8G.3C	9G.8C
	Kv. bluegrass	7G	7G.4C
	Cheatgrass	7G.7C	10E
	Sugarbeets	7G.5C	7G.5C
	Corn	6G.5H	7G.3H
	Mustard	9G.9C	10C
	Cocklebur	8G.5H	8G.5H
	Nutsedge	7G	5G
25	Cotton	5G	5G
	Morningglory	8G.3C	8G.4C
	Cassia	4G	8G.7C
	Teaweed	3C	3C
	Velvetleaf	4G.5C	7G.7C
	Jimsonweed	6G.6C	8G.8C
	Soybean	1C	5G.4C
30	Rice	7G.7C	10E
	Wheat	5G.2C	6G.4C
35			



[illegible]

Test Procedure C

Twenty-five cm diameter plastic pots filled with Fallsington silt loam were planted to soybeans, cotton, alfalfa, corn, rice, wheat, sorghum, velvetleaf

5 (Abutilon theophrasti), sesbania (Sesbania exaltata), Cassia (Cassia tora), morningglory (Ipomoea hederacea), jimsonweed (Datura stramonium), cocklebur (Xanthium pennsylvanicum), crabgrass (Digitaria spp.), nutsedge (Cyperus rotundus), barnyardgrass (Echinochloa crusgalli),

10 giant foxtail (Setaria faberii) and wild oats (Avena fatua). Approximately 2-1/2 weeks after planting, the young plants and the soil around them were sprayed overall with the test chemicals dissolved in a non-phytotoxic solvent. Fourteen days after treatment,

15 all species were compared to untreated controls and visually rated for response to treatment. The rating system was as described previously for test A. The data are presented in Test C. It is obvious that some of the compounds have utility for selective

20 weed control in crops such as wheat and rice.

25

30

35



3

10

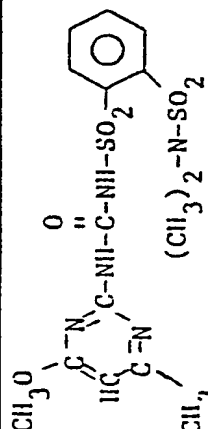
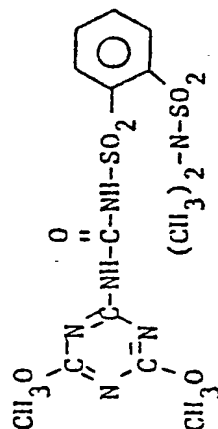
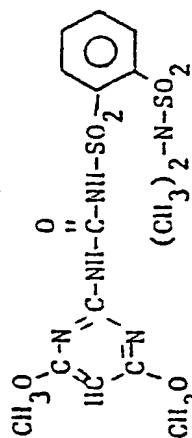
15

20

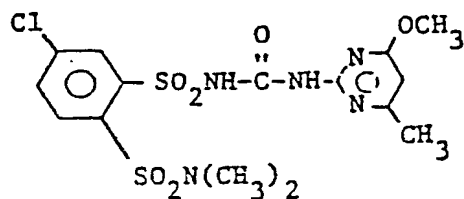
25

30

35

[illegible]

Test C (continued)

[illegible]

3

15

20

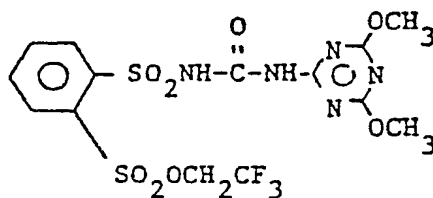
25

30

35



5



10

15

[illegible]

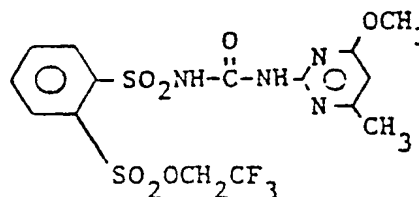
20

25

30

35





	Rate kg/ha	0.12	0.06	0.03	0.015
15	Soybeans	9G,4C	9G,5C	8G,5C	8G,4C
	Velvetleaf	-	9G,5C	-	4G,3C
	Sesbania	-	7G,3C	-	3G,2C
	Cassia	9G,3C	8G,3C	-	6G,2C
	Cotton	10C	8G,3C	9G,5C	6G,3C
20	Morningglory	9G,3C	10G,7C	9G,3C	10G,4C
	Alfalfa	10G,7C	9G,3C	10G,7C	7G,2C
	Jimsonweed	-	6G	-	2G
	Cocklebur	10G,8C	9G,4C	9G,6C	9G,6H
	Corn	3G	5G	1G	2G
	Crabgrass	9G,4C	7G,1C	5G,3C	5G,2C
	Rice	4G,1C	5G,1C	4G,1C	4G,1C
	Nutsedge	7G,3C	9G,2C	5G,3C	7G,1C
25	Barnyardgrass	9G,2C	8G	8G,1C	7G
	Wheat	1G	0	1G	0
	Giant Foxtail	-	-	-	-
	Wild Oats	1G	7G,1C	1G	5G
	Sorghum	9G,2C	10G,3C	9G,2C	9G,3C
30					
35					

3640 Chicago

Test C (continued)

Test Procedure D

Purple nutsedge (Cyperus rotundus) tubers were planted about 2 cm deep in Fallsington silt loam soil contained in 10 cm diameter plastic pots. Five tubers
5 were planted in each pot. Compounds of this invention were dissolved in an non-phytotoxic diluent and sprayed at 560 l/ha in four methods of application: soil surface, tuber/soil, soil incorporated, and post-emergence. The soil surface spray consisted of
10 spraying the compound on the surface of the firmed covering soil. The tuber/soil spray consisted of spraying the compound on exposed tubers and subtending soil before adding the untreated covering soil. Soil incorporated treatment consisted in mixing the compound
15 with the covering soil before using it to cover the tubers. The post-emergence treatment was sprayed on nutsedge foliage and the surrounding soil surface when nutsedge had emerged and grown to a height of about 12 cm. Pots receiving the post-emergence treat-
20 ments were placed directly in the greenhouse. Pots receiving the other treatments were misted with about 0.3 cm water before being transferred to the greenhouse. Response ratings assessed after four weeks are recorded in Test D, based on the same rating system as described
25 in procedure A.

30

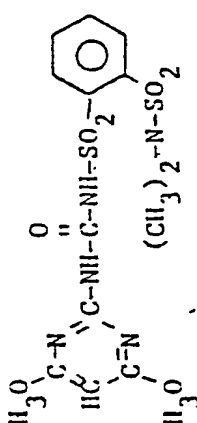
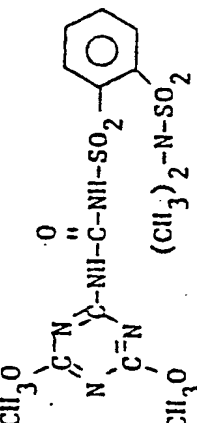
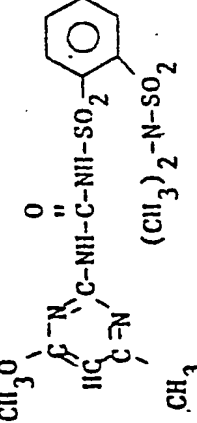
35

BAD ORIGINAL

150

Test D

Nutsedge Control

5	Compound	Response Ratings (After 4 Weeks)				
		Rate kg/ha	Pre- Emergence Soil Surface	Tuber Spray	Soil Incorp.	Post- Emergence
10		0.008	8G	5C, 8G	5E, 8G	5C, 6G
		0.03	9E, 9G	10E	10E	8C, 10G
15		0.12	10E	10E	10E	10C
20		0.008	7G	7G	7G	2G
		0.03	2C, 7G	2C, 7G	2C, 7G	3C, 5G
25		0.12	8G	2C, 8G	2C, 8G	3C, 3G
30		0.008	2C, 6G	8G	5E, 8G	4G
		0.03	9G	5E, 9G	9E, 9G	3C, 5G
35		0.12	10E	10E	10E	9C



x

151

Test Procedure E

Twenty-five cm diameter plastic pots filled with Fallsington silt loam were planted with corn (Zea mays), nutsedge (Cyperus rotundus), barnyardgrass 5 (Echinochloa crusgalli), johnsongrass (Sorghum halepense), sorghum (Sorghum vulgare), crabgrass (Digitaria sanguinalis), cassia (Cassia tora), cocklebur (Xanthium pennsylvanicum), morningglory (Ipomoea hederacea), field bindweed (Convolvulus 10 arvensis), jimsonweed (Datura stramonium) and velvetleaf (Abutilon theophrasti). Approximately 2-1/2 weeks after planting, the young plants and the soil around them were sprayed overall with the test chemicals dissolved in a non-phytotoxic solvent. 15 Fourteen days after treatment, all species were compared to untreated controls and visually rated for response to treatment. The rating system was as described previously for Test A. The data are presented in Test E. It is obvious that these compounds 20 have utility for selective weed control in corn.

25

30

35

BAD ORIGINAL



153

5

15

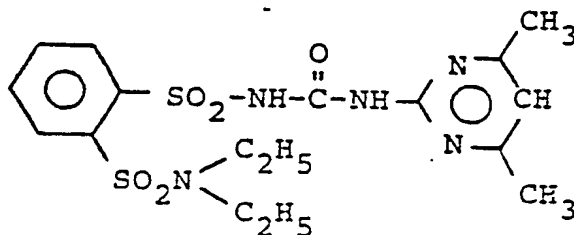
20

30

35

Test E (continued)

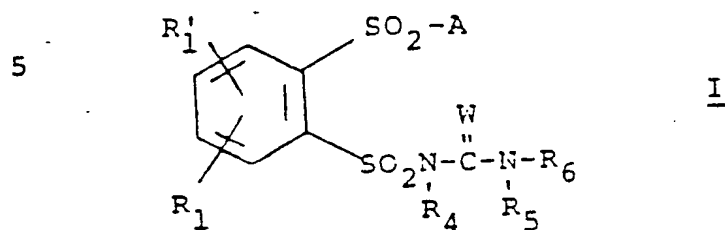
OVER-THE-TOP SOIL/FOLIAGE TREATMENTS



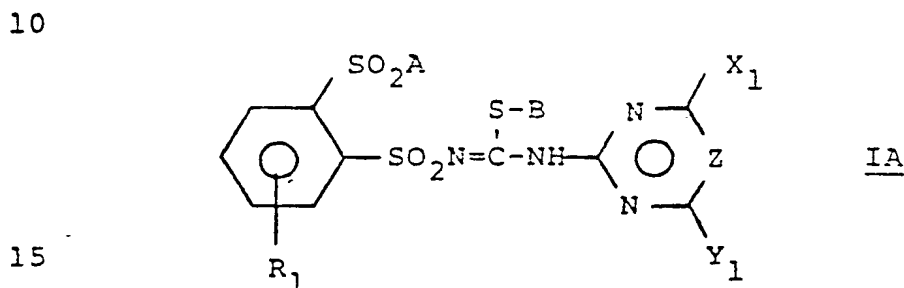
Rate kg/ha	0.015	0.03	0.06	0.12
Corn	0	0		
Nutsedge	0	5G		
Barnyardgrass	0	0		
Johnsongrass	5G, 2C	8G, 1C		
Sorghum	8G, 1C	9G, 1C		
Crabgrass	0	0		
Cassia	9G, 3C	9G, 5C	10G, 7C	10G, 9C
Cocklebur	8G, 4C	10C	8G, 2C	10C
Morningglory	10C	10C	10C	10C
Field Bindweed	9G, 3C	10G, 5C	10G, 6C	10C
Jimsonweed	3G	4G	7G	8G
Velvetleaf	10C	10C	10C	10C

Claims:

1. A compound of the formulae



or



wherein

A is NR_2R_3 , OCH_2CCl_3 , OCH_2CBr_3 or $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_a$,

20 $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{R}_b$ or $\text{OCH}(\text{CF}_3)\text{R}_c$ where R_a is H, Cl, CH_3 , OCH_3 or NO_2 and R_b is H, F or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl with 0-5F and R_c is CH_3 or CF_3 ;

25 R_1 is H, Cl, Br, F, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, NO_2 , OCH_3 ,

$\text{C}(=\text{O})\text{R}_d$, CH_2OR_d , CF_3 , NH_2 , $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{R}_d$,

30 $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}_d$ or $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_d$ where R_d is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, or R_1 is $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN, $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$ or $\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$, where n is 0, 1 or 2;

R_1' is H, Cl, F, Br, CH_3 or OCH_3 ;

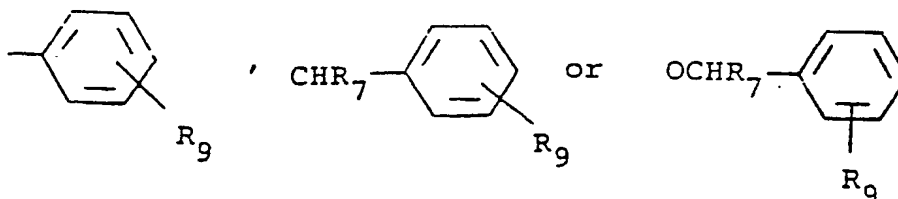
35 R_2 is H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl, $\text{C}_4\text{-C}_7$ cycloalkylalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl substituted with 1-2 CH_3 groups, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$,



x

5

CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$,
 $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, $\text{CHR}_7\text{CO}_2\text{R}_8$ or
 $\text{CHR}_7\text{CON}(\text{R}_8)_2$, where R_7 is H or CH_3 and
 R_8 is C_1 - C_3 alkyl, OCH_3 ,



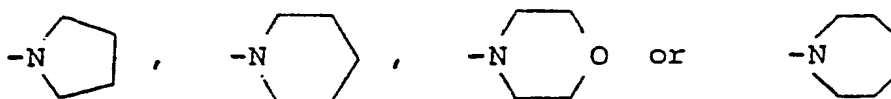
10

where R_9 is H, CH_3 , Cl, Br or F;

R_3 is C_1 - C_4 alkyl, C_3 - C_4 alkenyl,
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_3$, CH_2CF_3 ,
or $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, or
 $\text{CHR}_7\text{CO}_2\text{R}_8$,

15

NR_2R_3 taken together are

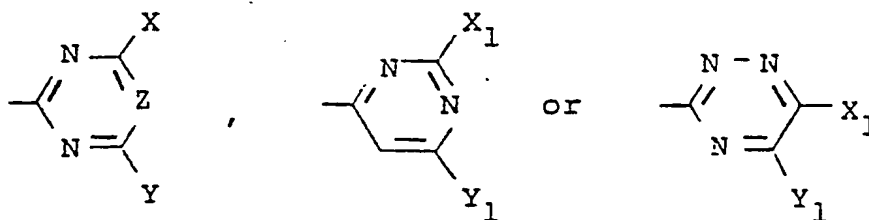


20

R_4 and R_5 are independently H or CH_3 , but R_4
and R_5 cannot both be CH_3 ;

R_6 is

25



30

wherein

X is H, CH_3 , CH_3O or $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$;

35



x

Y is Cl, Br, H, C₁-C₃ alkyl, CF₃, NHCH₃, N(CH₃)₂,
 OCH₂CF₃, OCH₃, OC₂H₅, SCH₃, O(CH₂)_pOR₁₀,
 where p is 2 or 3 and R₁₀ is CH₃ or
 C₂H₅, CH₂CH₂OCH₃, CH₂OCH₃, CH₂OCH₂CH₃,
 OCHR₇CO₂R₁₁, OCHR₇CON(R₈)₂, CO₂R₁₁
 and CH₂CO₂R₁₁, where R₁₁ is H or C₁-C₃
 alkyl, CH₂CN, NCH₃(CH₂CN), CH₂CH₂CN,
 CH₂Cl, N₃, OCH₂CH=CH₂ or OCH₂C≡CH;

X₁ is H, OCH₃ or CH₃;

10

Y₁ is H, OCH₃, OCH₂CH₃ or CH₃, provided
 that X₁ and Y₁ are not both H simul-
 taneously;

Z is N or CH;

W is O or S; and

15

B is C₁-C₆ alkyl, CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂OCH₂CH₃,
 CH₂CH₂CH₂OCH₃, CH₂Q, CH-Q where Q is
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

20

CO₂-C₁₋₃ alkyl, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \diagdown \text{OCH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array} (\text{C}_{1-3} \text{ alkyl})_2$,
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CNH} \end{array} (\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl})$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CNH}_2 \end{array}$, phenyl, phenyl substitute
 with chlorine, CN, C₂₋₄ alkenyl, C₂₋₄ alkynyl,
 OR₁₁, where R₁₁ is C₁-C₄ alkyl, -CH₂OCH₂CH₂OCH₃,
 or -CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₃;

25

provided that:

- 1) when R₂ is OCH₃, R₃ is CH₃;
- 2) when R₂ is CF₂CHFCl, CF₂CHFBr,
 CF₂CF₂H or CF₂CHFCF₃, then R₃
 is C₁-C₄ alkyl;

30

and their agriculturally suitable salts.

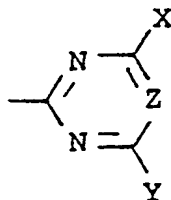
35



x

2. The compounds of Claim 1 wherein $R_4 = R_5 = H$.
3. The compounds of Claim 2 wherein $W = O$.
4. The compounds of Claim 3 wherein $R'_1 = H$.
5. The compounds of Claim 4 wherein

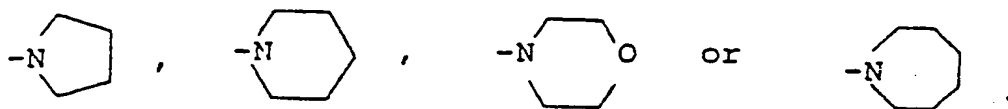
5

 R_6 is

10

6. The compounds of Claim 5 wherein A is OCH_2CF_3 or NR_2R_3 and R_2 is C_1-C_6 alkyl, C_3-C_4 alkenyl, OCH_3 , $CH_2CH_2OCH_3$, $CH_2CH(CH_3)OCH_3$ or $(CH_2)_3OCH_3$, or NR_2R_3 taken together are

15

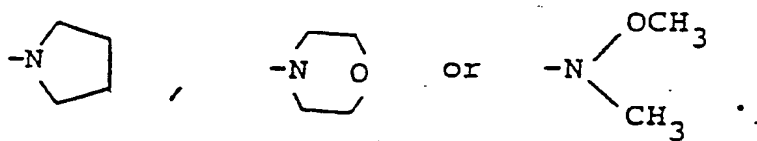


20

7. The compounds of Claim 5 wherein

R_3 is C_1-C_4 alkyl or where NR_2R_3 taken together are

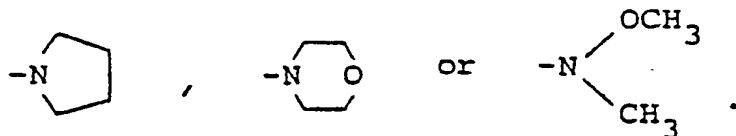
25



8. The compounds of Claim 6 wherein

R_3 is C_1-C_4 alkyl or where NR_2R_3 taken together are

30



35

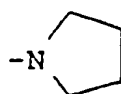
x

159

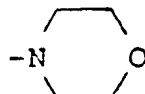
9. The compounds of Claim 8 wherein R_1 is H, Cl, CF_3 , NO_2 , CH_3 or OCH_3 .

10. The compounds of Claim 9 wherein R_2 is C_1-C_4 alkyl or NR_2R_3 taken together are

5



or



10

11. The compounds of Claim 10 in which

X is CH_3 , OCH_3 or OCH_2CH_3 ; and

Y is H, CH_3 , CH_3CH_2 , OCH_2CF_3 , OCH_3 ,

OC_2H_5 , $OCH_2CH_2OCH_3$, CH_2OCH_3 ,

$CH_2CH_2OCH_3$, $N(CH_3)CH_2CN$, $OCH_2CH=CH_2$,

or $OCH_2C\equiv CH$.

15

12. The compounds of Claim 11 in which

X is CH_3 , OCH_3 or OCH_2CH_3 ; and

Y is CH_3 , OCH_2CF_3 , OCH_3 or OCH_2CH_3 .

13. A compound of Claim 1, selected from:

20

$N'-[(4,6\text{-Dimethoxypyrimidin-2-yl})\text{aminocarbonyl}]-N,N\text{-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide}$;

$N'-[(4,6\text{-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl})\text{aminocarbonyl}]-N,N\text{-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide}$;

25

$N'-[(4\text{-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl})\text{aminocarbonyl}]-N,N\text{-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide}$;

30

$N'-[(4\text{-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl})\text{aminocarbonyl}]-N,N\text{-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide}$;

$N'-[(4,6\text{-Dimethyl-1,3,5-triazin-2-yl})\text{aminocarbonyl}]-N,N\text{-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide}$;

35

$N'-[(4,6\text{-Dimethylpyrimidin-2-yl})\text{aminocarbonyl}]-N,N\text{-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide}$;

LAB ORIGINAL

x

160

- N'-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-
N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide;
- 5 N'-[(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-
N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide;
- N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-
diethyl-1,2-benzenedisulfonamide;
- 10 N'-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N,N-
diethyl-1,2-benzenedisulfonamide;
- 15 N'-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino-
carbonyl]-N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide;
- N'-[(4,6-Dimethyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-
N,N-diethyl-1,2-benzenedisulfonamide;
- 20 N²-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-N¹,N¹-
dimethyl-4-(trifluoromethyl)-1,2-benzenesulfonamide;
- 4-Chloro-N²-[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)amino-
carbonyl]-N¹,N¹-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide;
- 25 (2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-
yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesulfonate;
- 30 (2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[(4,6-dimethoxy-1,3,5-
triazin-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]ben-
zenesulfonate;
- 35 (2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[[(4-methoxy-6-methylpyrimi-
din-2-yl)aminocarbonyl]aminosulfonyl]benzenesul-
fate;



(2,2,2-Trifluoroethyl) 2-[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-
5 triazin-2-yl) aminocarbonyl] aminosulfonyl] benzene-
sulfonate;

N' [(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl) aminocarbonyl] -N-
ethyl-N-methyl-1,2-benzenedisulfonamide;

10 N-Ethyl-N'-[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl) amino-
carbonyl] -N-methyl-1,2-benzenedisulfonamide

N'-[(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl) aminocarbonyl] -N-
15 ethyl-N-methyl-1,2-benzenedisulfonamide;

4-Chloro-N'-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl) -
aminocarbonyl] -N,N-dimethyl-1,2-benzenedisulfonamide.

20 N,N-Dimethyl-N'-([(4-methyl-6-(2,2,2-trifluoroethoxy) -
1,3,5-triazin-2-yl] aminocarbonyl)) -1,2-benzenedisul-
fonamide;

N-Methyl-N(1-methylethyl) -N'-[(4,6-dimethoxypyrimidin-
2-yl) aminocarbonyl] -1,2-benzenedisulfonamide;
25

N-Methyl-N(1-methylethyl) -N'-[(4-methyl-6-methoxy-
pyrimidin-2-yl) aminocarbonyl] -1,2-benzenedisul-
fonamide;

30 N-Methyl-N(1-methylethyl) -N'-[4-methyl-6-methoxy-
1,3,5-triazin-2-yl] aminocarbonyl] -1,2-benzenedi-
sulfonamide;

and agriculturally suitable salts of any of
these.
35

14. A composition for the control of undesirable vegetation comprising a herbicidal compound and at least one of (a) a surface-active agent and (b) a solid or liquid diluent, characterised in

that said herbicidal compound comprises a compound of any of claims 1-13.

15. A method for the control of undesirable vegetation by applying to the locus of such undesirable vegetation an effective amount of a herbicidal compound, characterised in

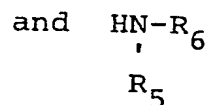
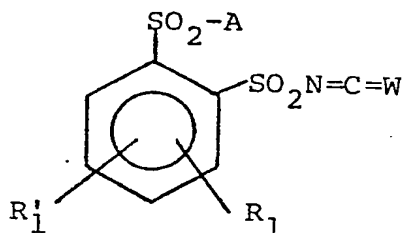
that said herbicidal compound comprises a compound of any of claims 1-13.

16. A method for regulating the growth of vegetation by applying to the locus of such vegetation an effective but substantially non-phytotoxic amount of a plant growth regulant, characterised in

that said plant growth regulant comprises a compound of any of claims 1-13 having growth regulant activity.

17. A method for making a compound of claim 1 which comprises:

(a) reacting together compounds of formulae



wherein

A is NR_2R_3 , OCH_2CCl_3 , OCH_2CBr_3 , $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_a$, $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{R}_b$ or OCHR_c where

R_a is H, Cl, CH_3 , OCH_3 or NO_2 and R_b is H, F or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl with 0-5F and R_c is CH_3 or CF_3 .

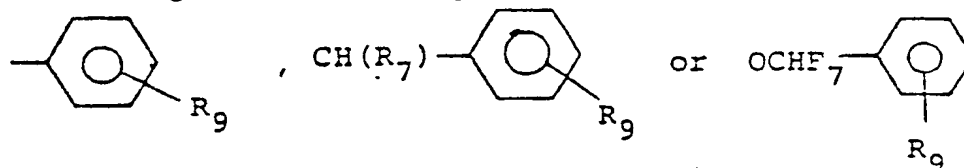
R_1 is H, Cl, Br, F, NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, OCH_3 , CF_3 ,

$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}_d$ or CH_2OR_d where R_d is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl,

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN , $\text{CH}_3\overset{(\text{O})}{\parallel}\text{S}-\overset{(\text{O})}{\parallel}\text{CH}_2$ or $\text{CH}_3\overset{(\text{O})}{\parallel}\text{S}-\overset{(\text{O})}{\parallel}\text{CH}_2$, where n is 0 or 2;

R_1 is H, Cl, F, Br, CH_3 or OCH_3 ;

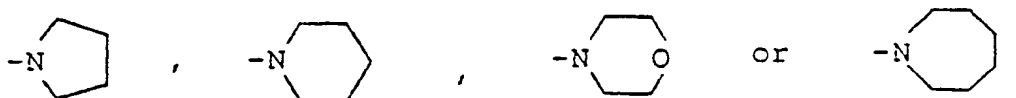
R_2 is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkenyl, $\text{C}_4\text{-C}_7$ cycloalkylalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl substituted with 1-2 CH_3 groups, $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkynyl, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , $\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$, CH_2CF_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$, or OCH_3 , provided that when R_2 is OCH_3 , R_3 is CH_3 , $\text{CH}(\text{R}_7)\text{CO}_2\text{R}_8$ or $\text{CH}(\text{R}_7)\text{CON}(\text{R}_8)_2$, where R_7 is H or CH_3 , and R_8 is $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl; or R_2 is



where

R_9 is H, CH_3 , Cl, Br or F;

R_3 is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, where m is 1 or 2, $\text{CH}(\text{R}_7)\text{CO}_2\text{R}_8$, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$, or NR_2R_3 taken together are

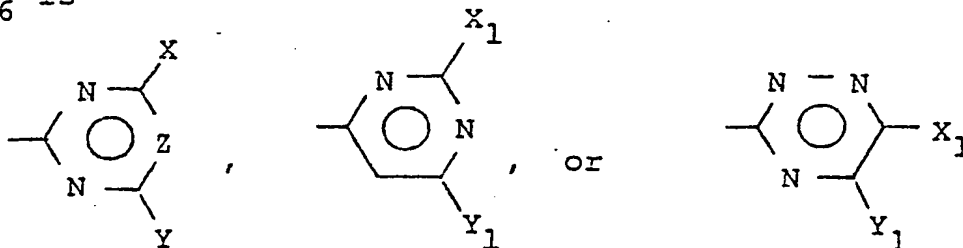


provided that when R_2 is CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, or $\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$, then R_3 is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; Also provided that when R_1 is CN or $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, it cannot be in the 3-position;

W is oxygen or sulfur;

R_5 is H or methyl;

R_6 is



and

X is H, CH_3 , CH_3O or CH_3CH_2O ;

Y is Cl, Br, H, C_1-C_3 alkyl, CF_3 , $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, OCH_2CF_3 , OCH_3 , OCH_2CH_3 , SCH_3 , CH_2CN , NCH_2CN , CH_2CH_2CN , CH_2Cl , N_3 , $OCH_2CH=CH_2$, CH_3

$OCH_2C\equiv CH$ or $O(CH_2)_pOR_{10}$, where

P is 2 or 3 and R_{10} is CH_3 or CH_3CH_2 , or

Y is $CH_2CH_2OCH_3$, CH_2OCH_3 , $OCH(R_7)CO_2R_{11}$ or $OCH(R_7)CON(R_8)_2$, CO_2R_{11} and $CH_2CO_2R_{11}$,

R_7 and R_8 are as previously defined; and

R_{11} is H or C_1-C_3 alkyl;

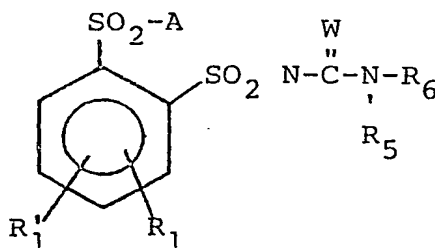
X_1 is H, OCH_3 or CH_3 ;

Y_1 is H, OCH_3 , OCH_2CH_3 or CH_3 , provided that

X_1 and Y_1 are not both H simultaneously; and

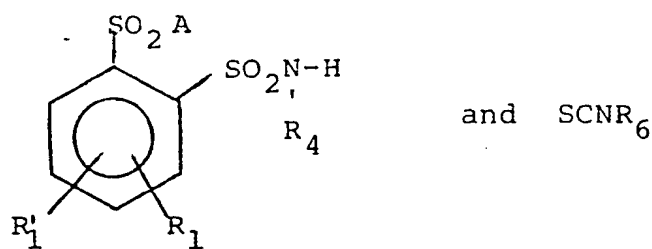
Z is N or CH,

to obtain a corresponding compound of general formula

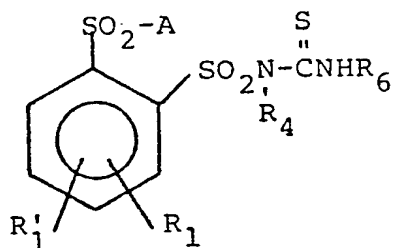


wherein the substituents are as defined above; or

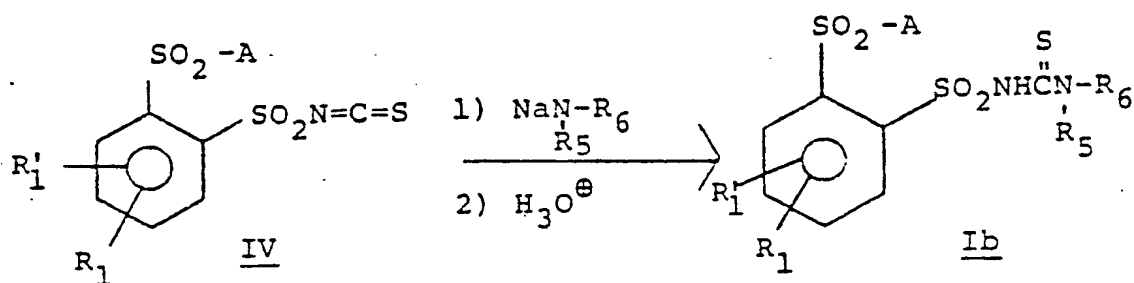
(b) reacting together compounds of formulae



wherein A , R_1 , R_1' , R_2 , R_3 and R_6 are as defined above and R_4 is H or CH_3 , to obtain a corresponding compound of general formula



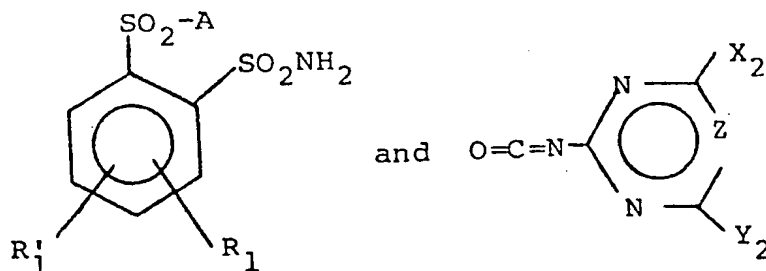
wherein the substituents are as defined above; or
(c) performing the reaction:



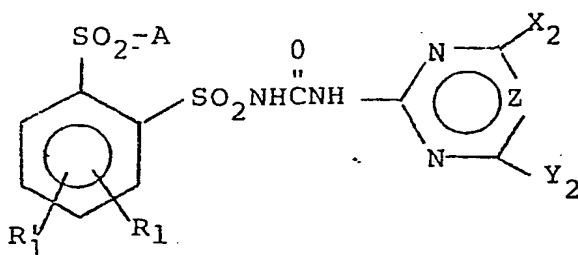
wherein

A , R_1 , R_1' , R_1 - R_6 are as defined above; or

(d) reacting together



to obtain a corresponding compound of formula



wherein A, R_1 and R_1' are as defined above,

X_2 is Cl or Br

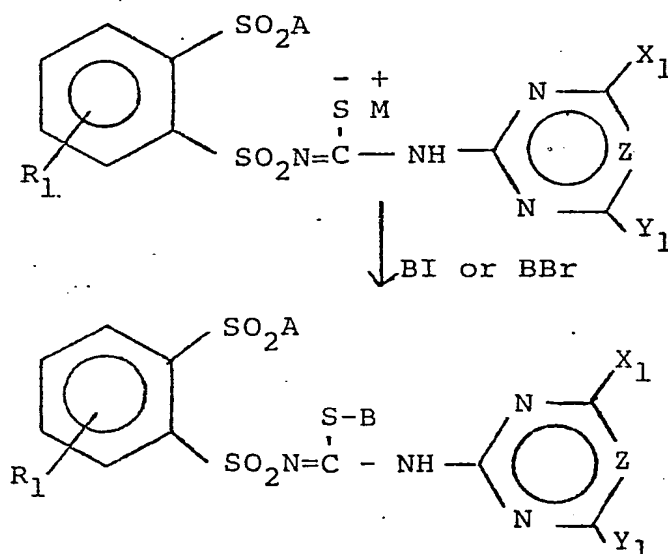
Y_2 is H, Cl, Br, methyl, ethyl or CF_3

Z is N or CH;

followed by converting X_2 into QR_{12}

where R_{12} is methyl, ethyl,

CH_3
 $-\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ or $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ by a nucleophilic displacement, and converting Y_2 , if desired, into OMe or OEt by a nucleophilic displacement; or
 (e) performing the reaction

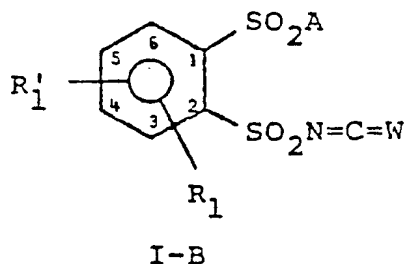


wherein A, R_1 , X_1 , Y_1 and Z are as defined above

and B is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$;
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$; CH_2O ; CH-O ;
 CH_3

where Q is $\text{CO}_2\text{-C}_{1-3}$ alkyl, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$; $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}(\text{C}_{1-3} \text{ alkyl})_2$, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}(\text{C}_1\text{-C}_3 \text{ alkyl})$, phenyl, phenyl substituted with chlorine, CN, C_{2-4} alkenyl, C_{2-4} alkynyl, $\text{-OR}'_{11}$, where R'_{11} is $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ or $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ and M is an alkali or alkaline earth metal.

18. A compound of the general formula



wherein

A is NR_2R_3 , OCH_2CCl_3 , OCH_2CBr_3 , $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_a$

$\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{R}_b$ or OCHR_c where R_a is H, Cl, CF_3

CH_3 , OCH_3 or NO_2 and R_b is H, F or $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl with 0-5F and R_c is CH_3 or CF_3 ;

R_1 is H, Cl, Br, F, $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, NO_2 , OCH_3 ,

$\text{O}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}_d$, CH_2OR_d , CF_3 , $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN, $\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$ or $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_n\text{CH}_3$ where n is 0 or 2;

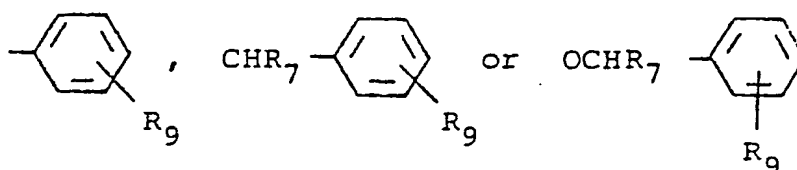
R'_1 is H, Cl, F, Br, CH_3 or OCH_3 ;

W is O or S;

R_2 is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_6$ cycloalkenyl, $\text{C}_4\text{-C}_7$ cycloalkylalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ cycloalkyl substituted with 1-2 CH_3 groups, $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkynyl, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CF_2CHFCl , CF_2CHFBr , CF_2CHCF_3 ,

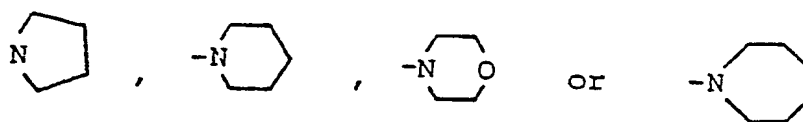
-168-

$C(CH_3)_2CN$, $(CH_2)_mCN$, where m is 1 or 2,
 $CH_2CH_2OCH_3$, $CH_2CH(CH_3)OCH_3$, $(CH_2)OCH_3$,
 $CHR_7CO_2R_8$ or $CHR_7CON(R_8)_2$, where R_7 is
 H or CH_3 and R_8 is C_1-C_3 alkyl, OCH_3 ,



where

R_9 is H, CH_3 , Cl, Br or F;
 R_3 is C_1-C_4 alkyl, C_3-C_4 alkenyl, $CH_2CH_2OCH_3$,
 $CH_2CH(CH_3)OCH_3$, CH_2CF_3 or $(CH_2)_mCN$,
 where m is 1 or 2 or $CHR_7CO_2R_8$ or NR_2R_3
 taken together are

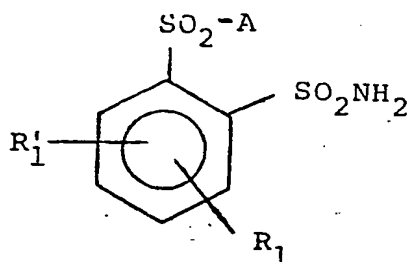


provided that:

- 1) when R_2 is OCH_3 , R_3 is CH_3 ;
- 2) when R_2 is CF_2CHFC1 ,
 CF_2CHFBr , CF_2CF_2H or
 $CF_2CHF CF_3$, then R_3 is
 C_1-C_4 alkyl;
- 3) when R_1 is CN or $N=C=O$, it cannot be
 in the 3-position.

19. A method for the preparation of a compound of
 claim 18 which comprises

(a) reacting a substituted sulfonamide of general
 formula.



-169.

wherein A, R₁ and R'₁ are as defined in claim 18, with an alkyl isocyanate, phosgene, and a catalytic amount of tertiary amine in an inert solvent; or

(b) reacting a correspondingly substituted N-alkyl-N'-sulfonylurea with phosgene and a catalytic amount of a tertiary amine in an inert solvent; or

(c) reacting the substituted sulfonamide defined in (a) above with carbon disulfide and base to form a salt of the corresponding dithiocarbamic acid and reacting said salt with phosgene in the presence of an inert solvent.

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 80302433.0

(22) Date of filing: 18.07.80

(51) Int. Cl.³: **A 01 N 47/36**

C 07 D 239/46, C 07 D 239/42
 C 07 D 251/16, C 07 D 251/42
 C 07 D 251/46, C 07 D 253/06
 C 07 C 143/828

(30) Priority: 20.07.79 US 59153
 14.03.80 US 130342
 30.05.80 US 152022

(43) Date of publication of application:
 28.01.81 Bulletin 81/4

(88) Date of deferred publication of search report: 01.04.81

(84) Designated Contracting States:
 BE DE FR GB IT LU NL

(71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
 Legal Department 1007 Market Street
 Wilmington, Delaware 19898(US)

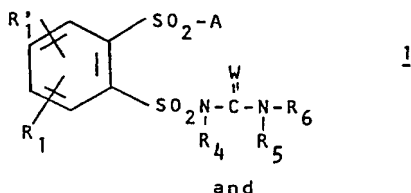
(72) Inventor: Levitt, George
 3218 Romilly Road
 Wilmington Delaware 19810(US)

(72) Inventor: Sauers, Richard Frank
 504 Revere Court
 Hickory Hill Hockessin, Delaware 19707(US)

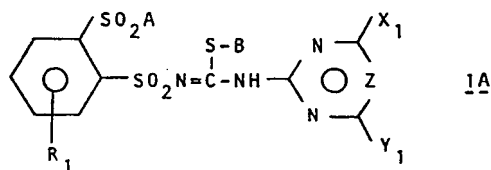
(74) Representative: Hildyard, Edward Martin et al,
 Frank B. Dehn & Co. Imperial House 15-19 Kingsway
 London WC2B 6UZ(GB)

(54) Herbicidal sulfonamides, preparation and use thereof, compositions containing them, intermediates therefor and preparation of such intermediates.

(57) Compounds of the formulae



and



wherein:

A is selected from certain substituted amino, haloalkoxy or aryloxy groups;

R₁ is hydrogen, halogen, nitro or various organic groups;

R₂ is H, Cl, F, Br, CH₃ or OCH₃;

R₄ and R₅ are independently H or CH₃, but not both CH₃;

R₆ is a pyrimidinyl or triazinyl residue which may be substituted;

W is oxygen or sulfur;

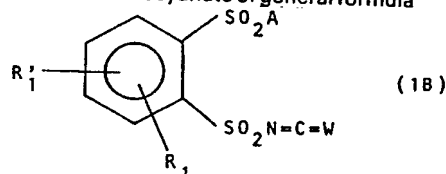
Z is CH or N;

X₁ and Y₁ are H, CH₃ or various alkoxy groups, but cannot both be H; and

B is selected from various aliphatic or aromatic organic groups;

and their agriculturally suitable salts, exhibit potent herbicidal activity. Some may also exhibit plant growth regulant activity. The compounds (I) and (IA) can be formulated for use in conventional manner.

The compounds (I) can be made *inter alia* by reacting an isocyanate or isothiocyanate of general formula



with an amine HNR₄R₅. The compounds (I) can be converted into compounds (IA) by reacting an alkali metal or alkaline earth metal salt thereof with an appropriate halide BI or BBr.

The novel intermediates (IB) also form part of the invention. They can be made from the corresponding sulfonamide by various phosgenation reactions.



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

0023141

Application number

EP 80 30 2433

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
P	EP - A - 0 001 514 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CY.) * Claims *	1, 14, 17	A 01 N 47/36 C 07 D 239/46 239/42 251/16 251/42 251/46 253/06
	DE - A - 2 715 786 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CY.) * Claims *	1, 14	C 07 C 143/828
	US - A - 4 120 691 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CY.) * Claims *	1, 14, 17	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.)
	EP - A - 0 005 986 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CY.) * Claims *	1, 14	C 07 D 239/46 239/42 251/16 251/42 251/46 253/06
<p>The present search report has been drawn up for all claims.</p>			<p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X: particularly relevant A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document T: theory or principle underlying the invention E: conflicting application D: document cited in the application L: citation for other reasons</p>
<p>Place of search</p> <p>The Hague</p>			<p>Date of completion of the search</p> <p>09-10-1980</p>
<p>Examiner</p> <p>VAN BIJLEN</p>			<p>&: member of the same patent family, corresponding document</p>

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 023 422
A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 80302536.0

(22) Date of filing: 24.07.80

(51) Int. Cl.³: A 01 N 47/36
C 07 D 239/42, C 07 D 239/46
C 07 D 251/16
//C07C143/70, C07C143/78,
C07C143/828, C07C149/44,
C07C147/00, C07C161/04

(30) Priority: 26.07.79 US 60869
30.05.80 US 152021

(43) Date of publication of application:
04.02.81 Bulletin 81/5

(84) Designated Contracting States:
BE DE FR GB IT LU NL SE

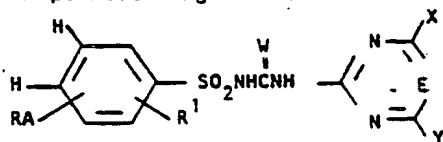
(71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Legal Department 1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898(US)

(72) Inventor: Adams, John Benjamin, Jr.
R. D. 2, Box 40
Auburn Hockessin Delaware 19707(US)

(74) Representative: Hildyard, Edward Martin et al,
Frank B. Dehn & Co. Imperial House 15-19 Kingsway
London WC2B 6UZ(GB)

(54) Herbicidal sulfonamides, preparation and use thereof, compositions containing them, and intermediates therefor.

(57) Compounds of the general formula:



and their agriculturally suitable salts, wherein

W is O or S;

R is CHF₂, CF₃, CH₂CF₃, or CF₂CHFG, where G is F, Cl, CF₃, or Br;

A is O or S(O)_n, where n is 0, 1 or 2;

R¹ is H, F, Cl, Br or CH₃;

X is CH₃ or OCH₃;

Y is CH₃, OCH₃, OCH₂CH₃, (CH₂)_mOCH₃, (where m is 1 or 2), OCH₂CH₂OCH₃, or OCHR²CO₂R³, where R² is H or CH₃, and R³ is CH₃ or C₂H₅; and

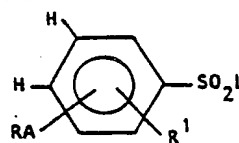
E is CH or N, exhibit potent herbicidal activity.

They are of particular interest for selective weed control in wheat. Some compounds may also exhibit plant growth regulant effects. The compounds can be formulated for agricultural use in conventional manner.

The compounds can be made by reacting the appropriately substituted sulfonyl isocyanate or isothiocyanate with the appropriate 2-aminopyrimidine or 2-aminotriazine;

alternatively the appropriately substituted benzenesulfonamide can be reacted with the appropriate 2-isocyanato or 2-isothiocyanato-pyrimidine or -triazine.

Useful as intermediates in these processes are compounds of the general formula



wherein RA and R¹ are as defined above and L is Cl, NH₂, -NCO or -NCS.

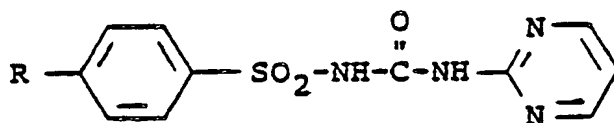
EP 0 023 422 A2

"Herbicidal sulfonamides, preparation and use thereof, compositions containing them, and intermediates therefor"

This invention relates to benzenesulfonamides which are useful as agricultural chemicals.

French Patent No. 1,468,747 discloses the following para-substituted phenylsulfonamides, useful as anti-diabetic agents:

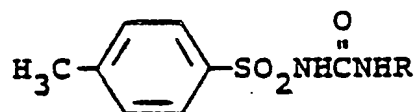
10



where R = H, halogen, CF₃ or alkyl.

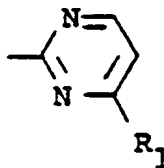
Logemann et al., Chem. Abstr., 53, 18052g (1959), disclose a number of sulfonamides, including uracil derivatives and those having the formula:

15



20

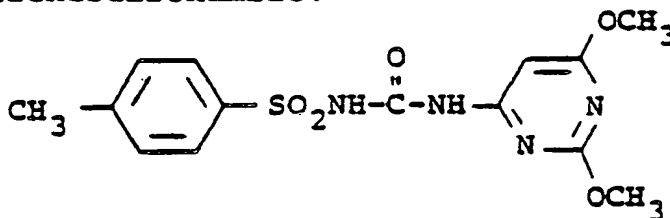
wherein R is butyl, phenyl or



and R₁ is hydrogen or methyl. When tested for hypoglycemic effect in rats (oral doses of 25 mg/100 g), the compounds in which R is butyl or phenyl were most potent. The others were of low potency or inactive.

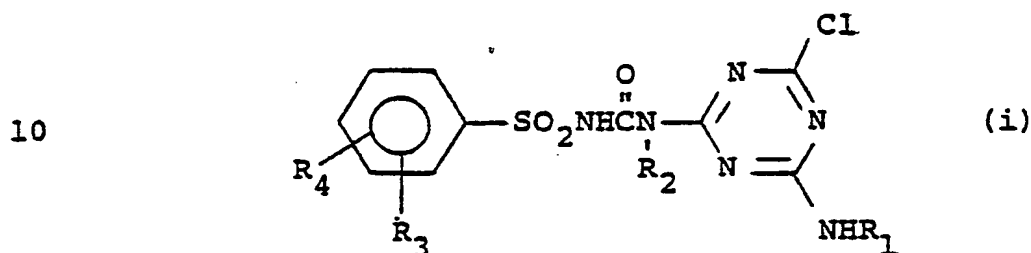
Wojciechowski, J. Acta. Polon. Pharm. 19, p. 121-5 (1962) [Chem. Abstr., 59, 1633e] describes the synthesis of N-[(2,6-dimethoxypyrimidin-4-yl)aminocarbonyl-4-methylbenzenesulfonamide:

35



Based upon similarity to a known compound, the author predicted hypoglycemic activity for the foregoing compound.

Netherlands Patent 121,788, published September 15, 1966, teaches the preparation of compounds of Formula (i), and their use as general or selective herbicides:



wherein

15 R_1 and R_2 may independently be alkyl of 1-4 carbon atoms; and

R_3 and R_4 may independently be hydrogen, chlorine or alkyl of 1-4 carbon atoms.

Compounds of Formula (ii), and their use as anti-diabetic agents, are reported in J. Drug. Res. 6, 123 (1974):

20



25 wherein R is pyridyl.

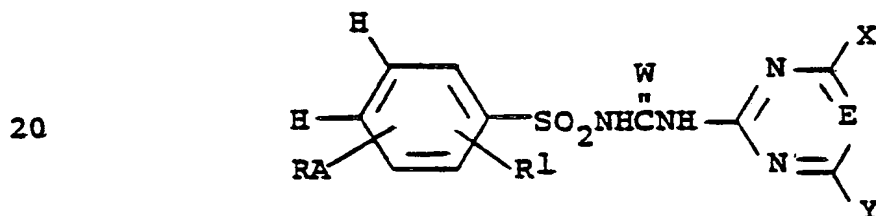
The presence of undesired vegetation causes substantial damage to useful crops, especially agricultural products that satisfy man's basic food needs, such as soybeans, wheat and the like. The current population explosion and concomitant world food shortage demand improvements in the efficiency of producing these crops. Prevention or minimizing the loss of a portion of such valuable crops by killing, or inhibiting the growth of undesired vegetation is one way of improving this efficiency.

35

A wide variety of materials useful for killing or inhibiting (controlling) the growth of undesired vegetation is available; such materials are commonly referred to as herbicides. The need exists, however, for still more effective herbicides that destroy or retard weeds without causing significant damage to useful crops.

Summary of the Invention

According to this invention, there is provided compounds of Formula (I) and their agriculturally suitable salts, suitable agricultural compositions containing them, and methods of using them as selective, as well as general herbicides having both pre-emergence and post-emergence activity. These compounds are highly active herbicides. They are especially useful for controlling weeds in wheat.



(I)

wherein

- 25 W is O or S;
 R is CHF₂, CF₃, CH₂CF₃ or CF₂CHFG, where G is F, Cl, CF₃ or Br;
 A is O or S(O)_n, where n is 0, 1 or 2;
 R¹ is H, F, Cl, Br or CH₃;
 30 X is CH₃ or OCH₃;
 Y is CH₃, OCH₃, OCH₂CH₃, (CH₂)_mOCH₃ (where m is 1 or 2), OCH₂CH₂OCH₃, or OCHR²CO₂R³, where R² is H or CH₃ and R³ is CH₃ or C₂H₅; and
 E is CH or N.

Preferred in order of increasing preference for reasons of increased activity or ease of synthesis, or both, are:

- (1) Compounds of Formula (I), wherein W is O.
- 5 (2) Compounds of preference (1), wherein Y is CH_3 or CH_3O .
- (3) Compounds of preference (2), wherein A is O, S or SO_2 .
- (4) Compounds of preference (2), wherein
10 R^1 is H or Cl.
- (5) Compounds of preference (3), wherein R^1 is H or Cl.

Specifically preferred for their outstanding biological activity or very favorable ease of synthesis, or both, are:

- 15 5-chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)benzenesulfonamide;
- 2-chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)benzenesulfonamide;
- 20 N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide;
- N-[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide;
- 25 N-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide; and
- N-[(4-methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide, alone or in admixture.

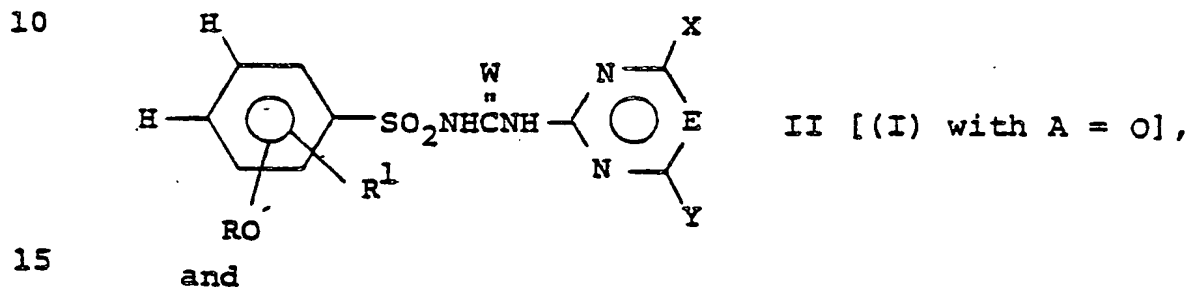
30

35

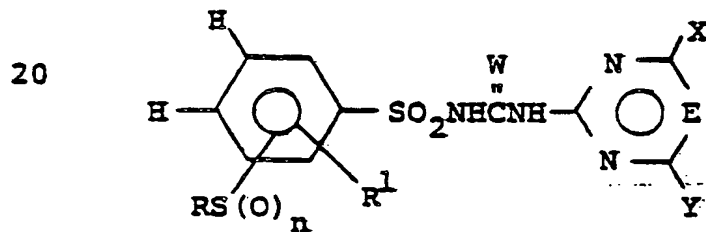
Detailed DescriptionSynthesis

Since not all of the compounds included within Formula (I) can be made by the same synthesis scheme,
 5 Formula (I) is divided into compound groups II and III, synthesis for each of which is discussed separately; compound groups II and III are:

(Haloalkoxy)benzenesulfonylureas

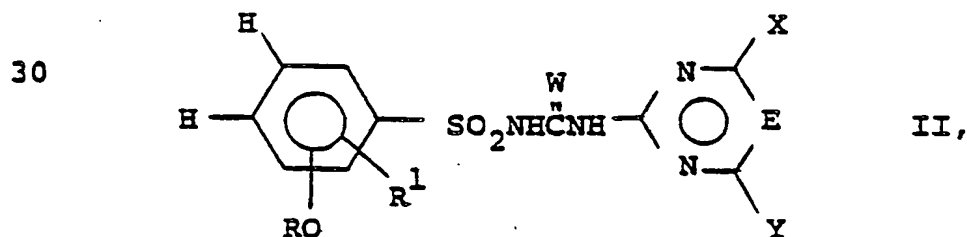


(Haloalkylthio, haloalkylsulfinyl, and haloalkylsulfonyl)benzenesulfonylureas



25 III [(I) with A = S(O)_n]

(Haloalkoxy)benzenesulfonylureas



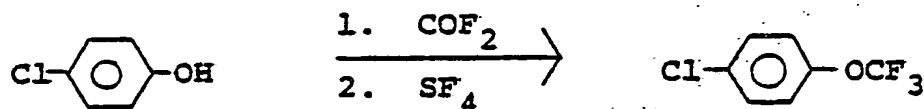
35 wherein the substituents are defined as for Formula (I).

x

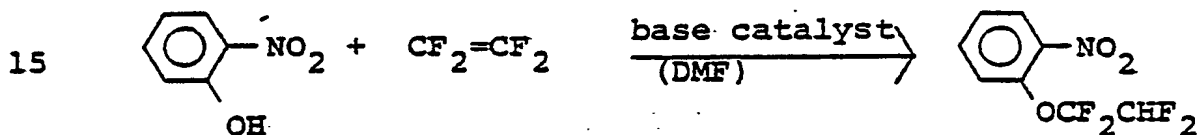
6

(Haloalkoxy)benzene derivatives (1) as starting materials for preparation of II can be made by methods well known in the art.

(Trifluoromethoxy)benzene derivatives can be made by the method of Sheppard [J. Org. Chem. 29, 1 (1964)], e.g.:

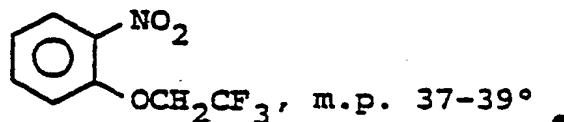
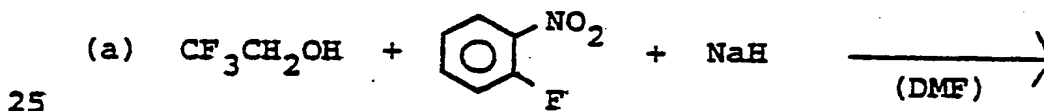


(Tetrahaloethoxy)benzene derivatives can be made by the method of England et al. [J. Am. Chem. Soc. 82, 5116 (1960)], which also applies to the hexafluoropropoxy compounds, e.g.



The latter compound can be purchased from Fairfield Chemical Co., Blythewood, S.C.

(Trifluoroethoxy)benzene derivatives can be made by reaction of trifluoroethanol with an activated aromatic halide, e.g.:



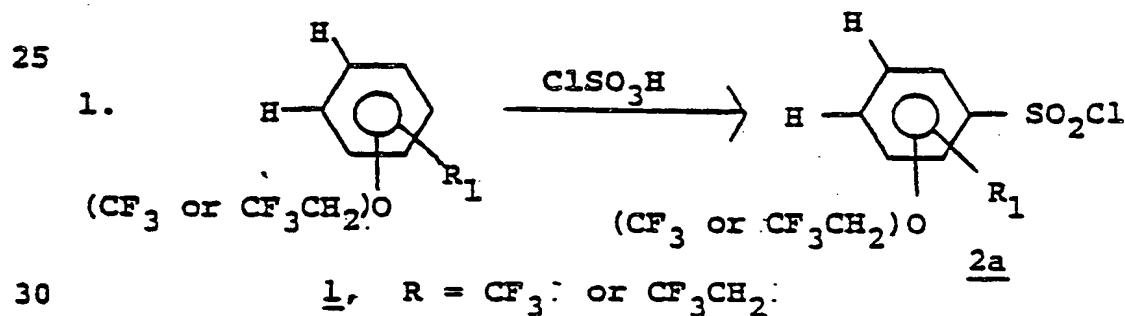
x

In reaction (a) sodium hydride and trifluoroethanol are mixed in an aprotic solvent, such as dimethylformamide (DMF), dioxane or tetrahydrofuran (THF), with 2-(fluoro or chloro)-1-nitrobenzene. The reaction proceeds to completion at ambient temperature. Heat may be applied (e.g., with a steam bath) if desired to speed the reaction to completion. The product is isolated by diluting the reaction mixture with water, extracting with an organic water-immiscible solvent and evaporation of the solvent. This reaction is similar to that described in Japanese Patent 5 2057-320.

(Difluoromethoxy)benzene derivatives can be made by the method of Yagupol'skii et al. [Chem. Abstr. 70, 15 96318d (1969)] e.g.:



Preparation of compound II is shown schematically, first for the case wherein R is CF_3 or CF_3CH_2 :



x

8

Chlorosulfonation of aromatic substrates is well known (e.g., L. F. Fieser and M. Fieser, "Advanced Organic Chemistry", 696-698, Reinhold, New York, 1961). The chlorosulfonation can be accomplished by addition of the trifluoromethoxy compound to the chlorosulfonic acid or vice versa, optionally in the presence of a cosolvent, such as an alkane or chlorinated alkane (e.g., hexane, 1-chlorobutane, methylene chloride, etc.). The reaction temperature is not critical, with a range of about -5° to 50° operable and ambient temperature (e.g. 20 to 30°) preferred, for convenience. At ambient temperature some hydrolysis of the trifluoromethoxy group occurs. At lower temperatures, chlorosulfonation occurs more slowly with less of the hydrolysis, while at higher temperatures, chlorosulfonation occurs more rapidly with more accompanying hydrolysis. Reaction time at ambient temperature is about 1 to 24 hours, depending on the exact substrate being chlorosulfonated, with an overnight period (about 16 hours) satisfactory. Chlorosulfonation of the tetrahaloethoxy, hexafluoropropoxy and difluoromethoxy compounds is more difficult to control without hydrolysis of the haloalkoxy group than is chlorosulfonation of the trifluoromethoxy or trifluoroethoxy compounds.

25

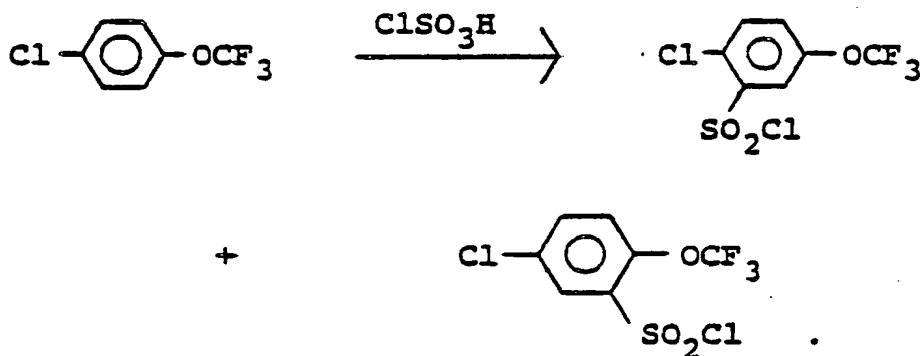
30

35

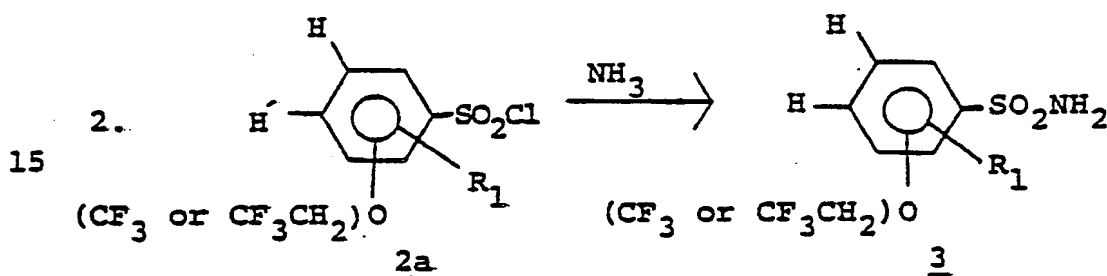
x

The aromatic sulfonyl chloride is conveniently isolated from the reaction mixture by pouring the mixture into ice water, followed by extraction with a water-immiscible organic solvent in which the aromatic sulfonyl chloride is soluble. Such solvents include 1-chlorobutane, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, ethyl acetate, toluene and diethyl ether. The solution of the sulfonyl chloride can be dried and evaporated to provide the sulfonyl chloride, which can be further purified by distillation, preferably in vacuum to suppress any thermally dependent decomposition. Alternatively, the solution of the sulfonyl chloride can be used directly in reaction with ammonia in the next step, preparation of the sulfonamide.

Chlorosulfonation of 1 can produce isomeric mixtures, e.g.:



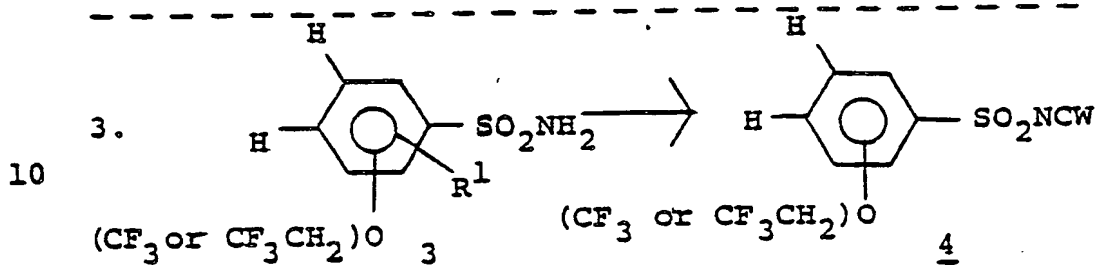
Such isomeric mixtures can be separated by conventional routes (e.g., fractional distillation, chromatography) or used without separation. In the latter case, isomeric mixtures of sulfonamides, sulfonyl isocyanates and thiocyanates, sulfonylureas and sulfonylthioureas are formed in the subsequent reactions. Similarly, the isomeric mixtures of intermediates formed further in the synthesis sequence can be separated or used as isomeric mixtures; isomeric mixtures of product sulfonyl(ureas and thioureas) can be used as herbicides or separated and used as individual compounds.



Conversion of sulfonyl chlorides to sulfonamides is well known (e.g., L. Fieser and M. Fieser, *op. cit.*, 699). It is convenient to dissolve the sulfonyl chloride 2a in an inert solvent, e.g. toluene, ethyl acetate, tetrahydrofuran, etc., and sparge in gaseous ammonia until the formation of ammonium chloride (insoluble in the solvent) ceases. Temperature is not critical and can range from about -20° to the boiling point of the solvent. For convenience, ambient temperatures are preferred.

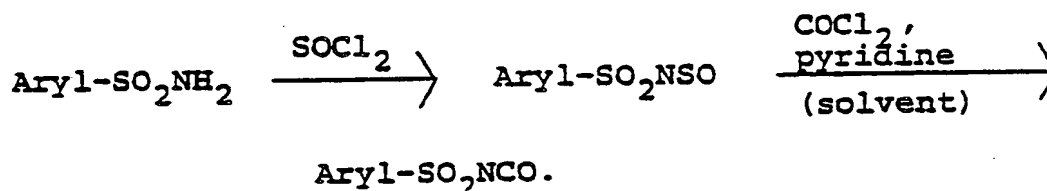
The product can be isolated from the reaction mixture by evaporation and treatment of the residue with water to remove ammonium chloride. If the product precipitates during reaction it can be removed by filtration of the reaction mixture and washing with water. If the product remains in solution in the reaction mixture and the solvent is water-immiscible,

the mixture can be washed with water and the product obtained by evaporation of the solvent. If the product remains in solution in the reaction mixture and the solvent is water-miscible, the product can be
 5 precipitated by addition of water, then recovered by filtration.



The sulfonamide 3 is converted to the sulfonyl isocyanate or sulfonyl isothiocyanate 4.

15 Sulfonyl isocyanates can be made by the method of Ulrich et al. [J. Org. Chem. 34, 3200 (1969)]:



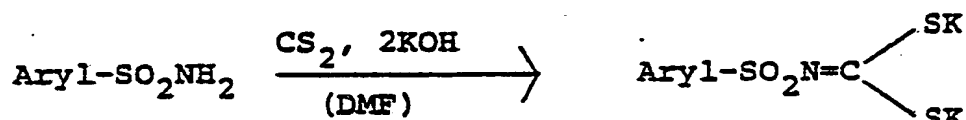
The sulfonamide is boiled under reflux with an excess of thionyl chloride, which functions as a reactant and solvent. The reaction is continued
 25 until the sulfonamide protons are undetectable in the proton resonance spectrum. An overnight reaction period (about 16 hours) is generally sufficient. The thionyl chloride is evaporated and the residue dissolved in an inert solvent, such as toluene, benzene, xylene,
 30 etc., treated with a catalytic amount of pyridine, then with at least one equivalent of phosgene. The mixture is heated to about 60-140°, with 80-100° preferred. Conversion to the isocyanate is substantially complete within about 1/4 to 3 hours. The mixture containing
 35 the sulfonyl isocyanate can be used directly for the

next reaction step (formation of sulfonylurea) or the sulfonyl isocyanate can be isolated in purified form by filtration and evaporation of the filtrate, optionally followed by vacuum distillation.

5 Sulfonyl isocyanates can also be made by mixing the sulfonamide, an alkyl isocyanate (e.g. butyl isocyanate) and a catalytic amount of 1,4-diaza[2.2.2]-bicyclooctane (DABCO) in xylene or other inert solvent of sufficiently high boiling point (e.g. >135°), heating
10 to about 135°, and adding phosgene until an excess is present (indicated by a drop in boiling point). The mixture is further heated and excess phosgene driven off. After the mixture is cooled and filtered from insoluble material, the solvent, alkyl isocyanate
15 and excess phosgene are evaporated, leaving the crude sulfonyl isocyanate, optionally purified further by vacuum distillation.

Sulfonyl isothiocyanates can be made by the method of Hartke [Chem. Abstr. 64, 15783e (1966)]:

20



25

COCl_2 or SOCl_2 , etc.

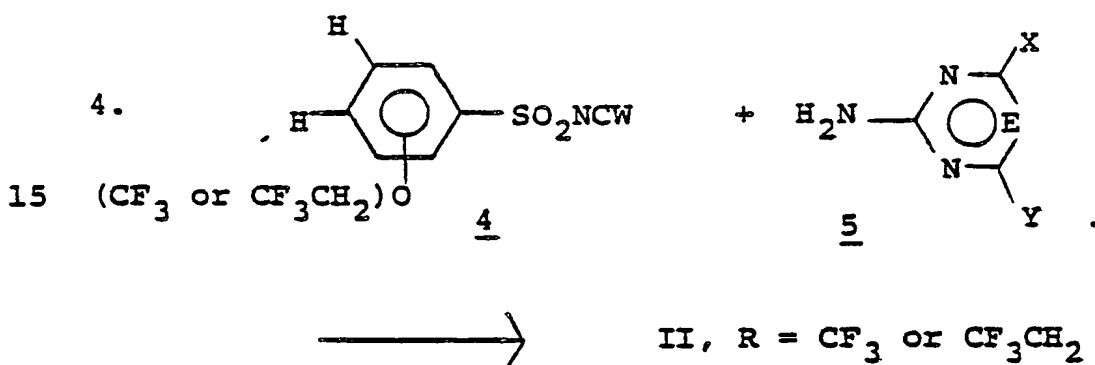


The sulfonamide in dimethylformamide (DMF) is treated with an equivalent of carbon disulfide and
30 2 equivalents of powdered potassium hydroxide at about 35°. The mixture is stirred (about 1-8 hours) until solution is substantially complete, then diluted with an aprotic solvent, such as ethyl acetate, to precipitate the intermediate dipotassium salt shown. The
35 latter is separated by filtration from the reaction

mixture, suspended in an inert solvent, such as toluene, and treated with 2 moles of phosgene (or thionyl chloride, etc.) at about 0°. The mixture is allowed to warm to ambient temperature, filtered, and the

5 sulfonyl isothiocyanate used in solution for the next reaction step (formation of sulfonylthiourea) or isolated by evaporation of solvent. The sulfonyl isothiocyanates may dimerize or trimerize in some cases, but the dimers and trimers still function to provide the

10 sulfonylthioureas in the next reaction step (No. 4).

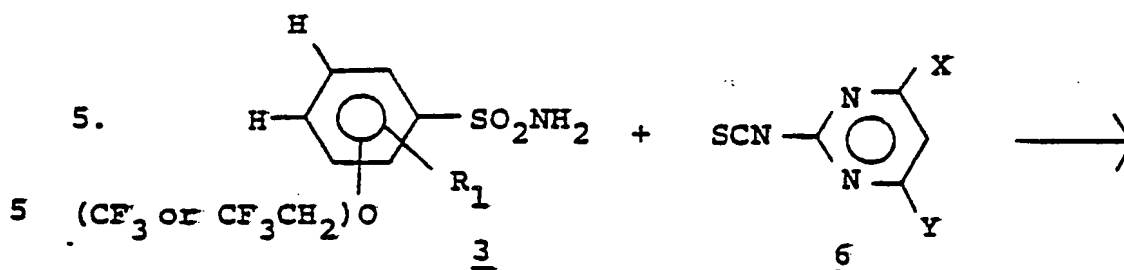


20 The sulfonyl isocyanate or isothiocyanate 4 reacts with the aminoheterocycle 5 to provide the (trifluoromethoxy or trifluoroethoxy)benzenesulfonyl(urea or thiourea) II (with R = CF₃ or CF₃CH₂). This reaction is best carried out in inert organic solvent, such as

25 acetonitrile, tetrahydrofuran, methylene chloride, etc. The reaction is generally exothermic. Conveniently, the starting reaction temperature is ambient, but can be varied from about 0 to 100° if desired. The product can be isolated by filtration if it precipitates

30 from the reaction mixture, otherwise the solvent can be evaporated and the residual product obtained thereby, with optional further purification obtained by trituration with an organic solvent (e.g., diethyl ether, 1-chlorobutane, etc.) in which it is only

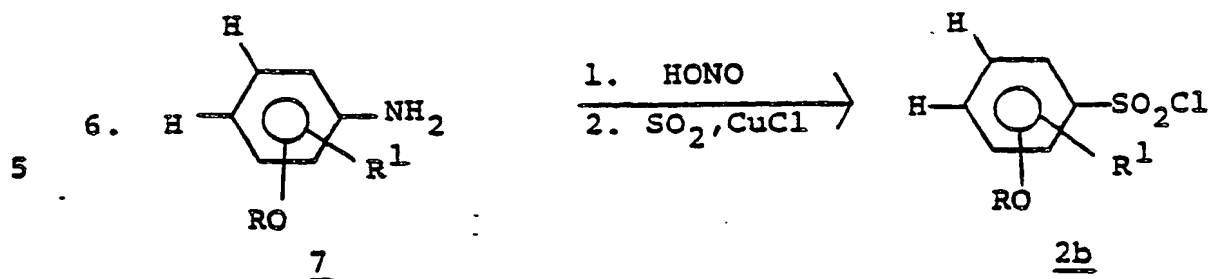
35 sparingly soluble.



Reaction 5 represents an alternative method for preparation of sulfonylthioureas. The sulfonamide 3 reacts with the heterocyclic isothiocyanate 6 to form the sulfonylthiourea II (with W = S and R = CF₃ or CF₃CH₂). The heterocyclic isothiocyanates 6 used in this procedure can be made, for example, by the method of Japan patent application Pub: Kokai 51-143686, June 5, 1976, or that of W. Abraham and G. Barnikow, Tetrahedron 29, 691 (1973). Reaction 5 is carried out in an inert polar solvent such as acetone or methyl ethyl ketone, at 20 to 50°, in the presence of a basic catalyst such as potassium carbonate or sodium carbonate, in about 1 to 10 hours. The alkali metal salt of the sulfonylthiourea is filtered off, suspended in water, and the pH adjusted down to 1-3 with mineral acid (e.g. hydrochloric acid) to form the product sulfonylthiourea, which is recovered by filtration.

As an alternative to reaction 1, the sulfonyl chloride can be made from the corresponding aniline compound 7 by diazotization, then treatment with sulfur dioxide and cuprous chloride. It should be emphasized that whereas reaction 1, is written as applicable to compounds where R = CF₃ or CF₃CH₂ (i.e., to trifluoromethoxy or trifluoroethoxy compounds), reaction 6 is applicable to compounds where R = CF₃, CH₂CF₃, or tetrahaloethyl, CHF₂ or hexafluoropropyl; thus reaction 6 is of more general applicability than reaction 1.

x



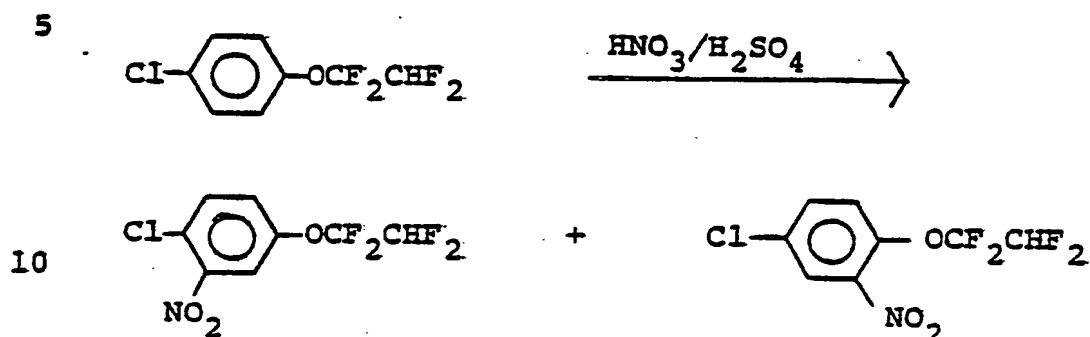
Compound 7, where R is CF₃, tetrahaloethyl, HCF₂ or hexafluoropropyl can be produced by methods described by Sheppard (loc. cit.), England (loc. cit.) and Yagupol'skii (loc. cit.). The aniline compound 7 is diazotized according to methods well known in the art, such as the addition of sodium nitrite to a hydrochloric acid solution of the compound 7. The intermediate diazonium compound is added, as in the well known Sandmeyer-type reaction, to a mixture of cuprous chloride, sulfur dioxide, and acetic acid at reduced temperature, e.g. 0 to 20°. The mixture is kept cold for 1/4 to 2 hours, then is allowed to warm to ambient temperature and continue to react until nitrogen evolution has substantially stopped. Dilution with water precipitates the sulfonyl chloride, generally as an oil, which is extracted into a water-immiscible organic solvent, e.g. 1-chlorobutane, diethyl ether, toluene, ethyl acetate and the like. The organic extract can be dried and evaporated to the sulfonyl chloride or the solution can be used directly in the next step (sulfonamide preparation).

The sulfonyl chloride 2b can be used in the same sequential manner as sulfonyl chloride 2a to produce the corresponding sulfonamides, sulfonyl isocyanates and isothiocyanates, sulfonylureas, and sulfonylthioureas.

x

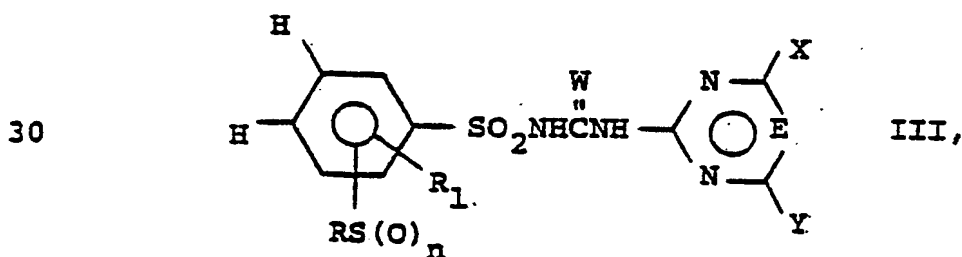
16

When a nitration reaction is used to make the precursor to 7, in some cases isomeric mixtures are formed, e.g.:



The resulting isomeric mixtures can be separated by conventional means (e.g., fractional distillation or chromatography) or used as such; in the latter case isomeric mixtures of the aniline 7, sulfonyl chloride, sulfonamide, sulfonyl isocyanate and isothiocyanate, sulfonylurea and sulfonylthiourea are found in the reactions which follow. Likewise, the isomeric mixtures of intermediates further in the synthesis sequence can be separated or used as the isomeric mixtures; and isomeric mixtures of product sulfonyl(ureas and thioureas) can be used as herbicides or separated and so used.

25 (Haloalkylthio, haloalkylsulfinyl and haloalkylsulfonyl)-benzenesulfonylureas



wherein the substituents are defined as for compound (I).

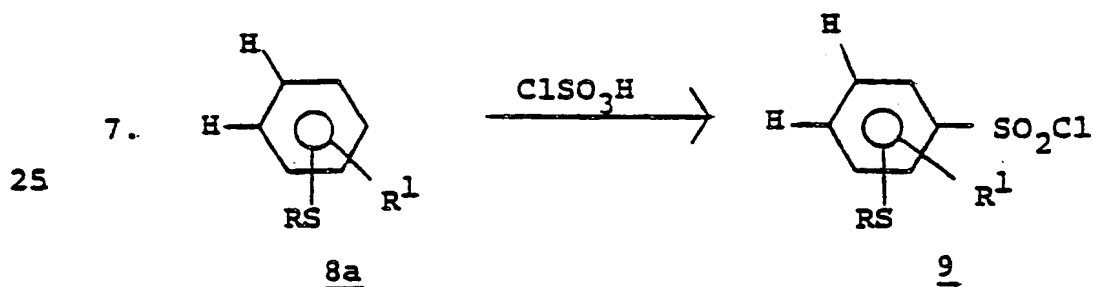
35

x

(Haloalkylthio, haloalkylsulfinyl and haloalkylsulfonyl)benzene derivatives 8a and 8b as starting materials for preparation of III, can be made by known methods (e.g. Chem. Abstr. 70, 96324c (1969); Chem. Abstr. 72, 66651f (1970); England, loc. cit.; Yagupol'skii, loc. cit.).

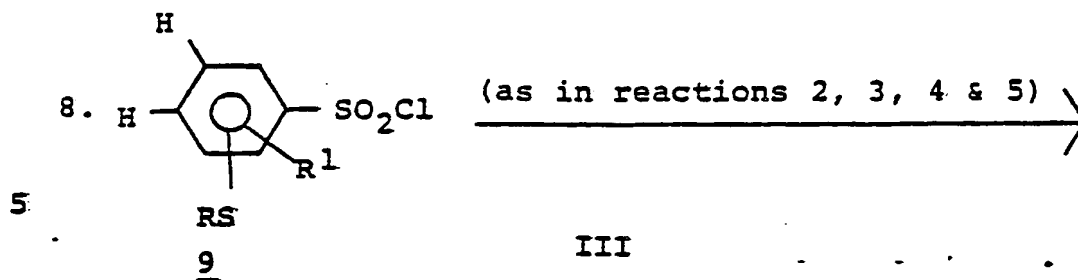
The (trifluoroethylthio)benzenes can be made by reaction of the thiophenol compounds with a trifluoroethylating agent, such as trifluoroethyl iodide or trifluoroethyl trichloromethanesulfonate. The thiophenol compound is reacted with powdered potassium hydroxide and trifluoroethyl iodide in an aprotic solvent such as DMF, dioxane or THF. The reaction proceeds to completion at ambient temperature. Heat (e.g., with a steam bath) may be applied to increase the reaction rate. The product is isolated as described in reaction (a).

20

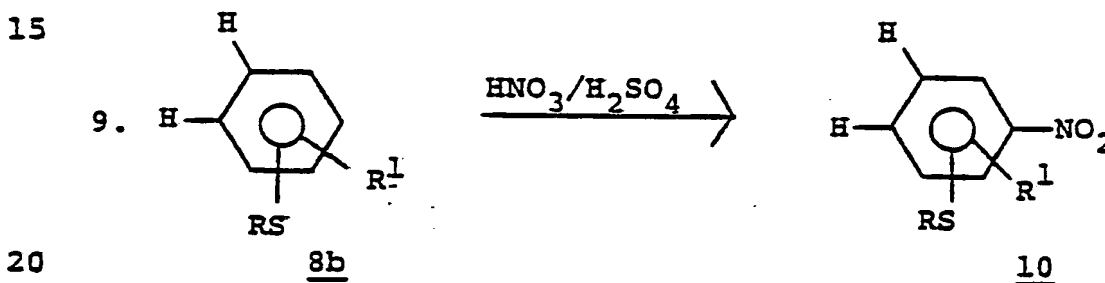


Chlorosulfonation of 8a proceeds in the same manner as described for reaction 1 for the oxygen analog 1.

35



Conversion of the sulfonyl chloride sequentially to the amide, the isocyanate or isothiocyanate, and the sulfonylurea or sulfonylthiourea, proceeds as described for the oxygen analogs in reactions 2, 3, 4 and 5.

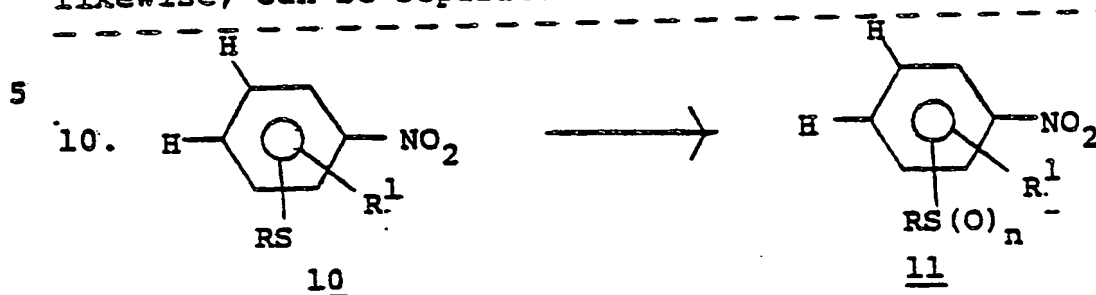


The nitration is conveniently carried out by slow addition of slightly more than 1 equivalent of 90% nitric acid to a stirred, cooled (10-30°) mixture of the sulfide 8b in sulfuric acid, stirring for an additional 10-45 minutes, pouring the reaction mixture into ice water, extracting the nitro compound into a water-immiscible organic solvent (e.g., 1-chlorobutane or methylene chloride), and evaporating the solution to leave residual nitro compound, which may be further purified by vacuum distillation. Thus, the reaction is a simple mononitration of a substituted benzene ring, a reaction well known in the art.

x

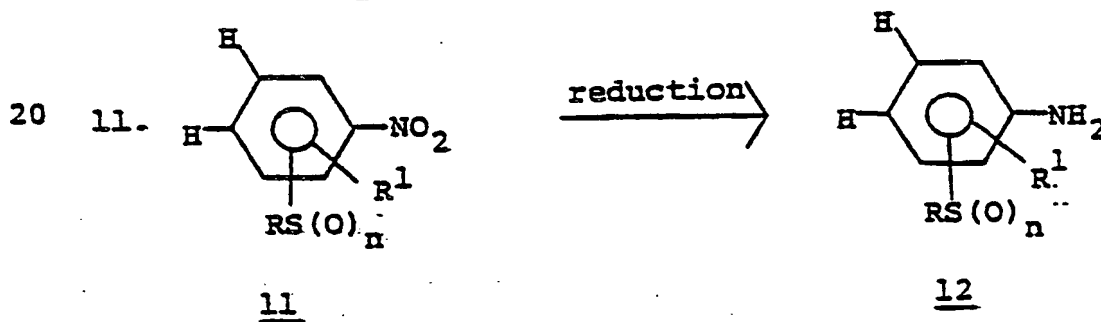
19

As mentioned for the oxygen analog, nitration of 8b can lead to isomeric nitro compounds which, likewise, can be separated or used as such.



10

The sulfide 10 is oxidized to the sulfoxide (e.g. with 20-30% H_2O_2 in acetic acid, 1-2 hours at 90-100°); or the sulfide 10 is oxidized to the sulfone [e.g. with chromium trioxide in acetic acid at 90-110° during 1/2-2 hours]. See Chem. Abstr. 70, 96324c (1969). If no oxidizing agent is used, n remains at zero and 10 = 11.



25

Reduction of nitrobenzene derivatives to nitroaniline derivatives is well known in the art [e.g., W. J. Hickinbottom, "Reactions of Organic Compounds," 452-459, Longmans, London, 1959]. For example, the reduction can be accomplished by the portionwise addition of powdered iron to a mixture of the nitro compound in aqueous acetic acid at 60-110°; followed by dilution of the reaction mixture with water and filtering off, extracting or, when n = 0, steam-distilling the aniline product. Aminothiophenols

30

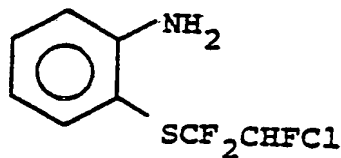
35

x

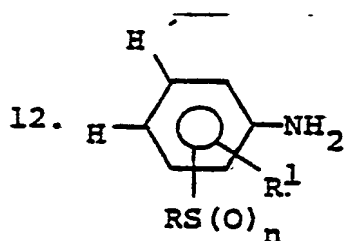
20

can be directly tetrahaloethylated or hexafluoro-
 propylated on the chalcogen with tetrahaloethylene
 or hexafluoropropene to provide directly compounds
12 with $n = 0$ (England et al., loc. cit.; Chem.
 Abstr. 73, 36584g). Also, compound 12a is commercially
 available (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisc.):

10



15



as in reactions 6, and
 2 through 5

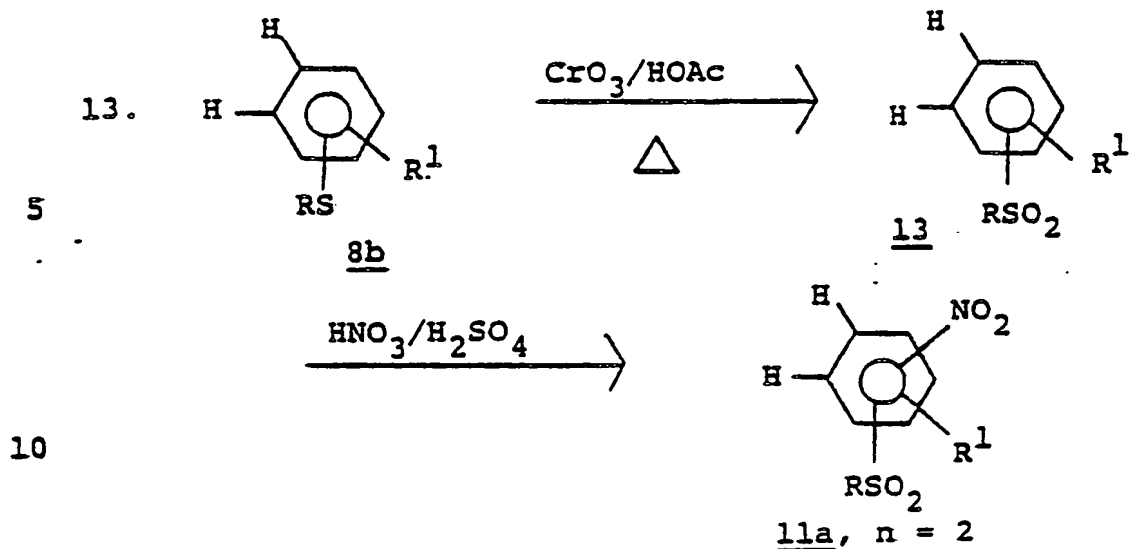
→ III

20

The aniline derivative 12 is diazotized and
 converted to the sulfonyl chloride, sulfonamide,
 sulfonyl isocyanate or isothiocyanate and sulfonylurea
 or sulfonylthiourea as described for reactions 6 and 2
 through 5.

30

35



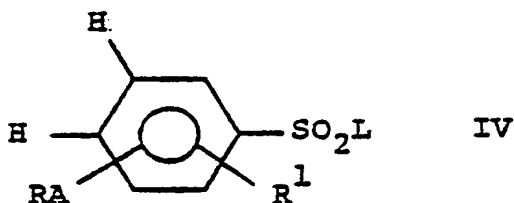
As an alternate method for preparation of the intermediate nitrosulfone (11a), the sulfide 8b is oxidized, as described for reaction 10, to the sulfone 13, followed by nitration to the nitrosulfone 11a. Nitration is accomplished with 90% nitric acid in 20% oleum at 90-100°, the nitro group joining the ring meta to the haloalkylsulfonyl group [Chem. Abstr. 53, 21766a (1959)]. The nitrosulfone 11a is converted to the sulfonylurea or sulfonylthiourea as already described (Reactions 11, 6 and 2 through 5).

Thus, in summary, the compounds of general formula (I) can be made by reacting the appropriately substituted sulfonyl isocyanate or isothiocyanate with the appropriate 2-aminopyrimidine or 2-aminotriazine; alternatively the appropriately substituted benzenesulfonamide can be reacted with the appropriate 2-isocyanato or 2-isothiocyanato-pyrimidine or -triazine.

Agriculturally suitable salts of the compounds of general formula (I) can be made by the methods taught in our U.S. Patent Specification No. 4,127,405, to which the reader is referred for further information.

Exemplary compounds within structure (I) that
can be made by one or more of the described methods
5 are listed in Table I. Structure IV, as defined
below, represents compounds useful as intermediates
to compounds of structure (I). Exemplary compounds
within structure IV that can be made by one or more
of the described methods are listed in Table II.

10



15

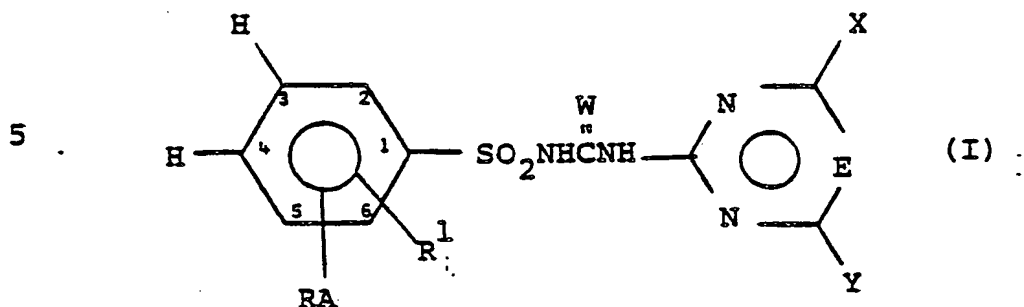
wherein the substituents R, A and R¹ are defined as
for Formula (I), and L is Cl, NH₂, -NCO or -NCS.
These lists are not to be considered as limiting,
20 but merely exemplary.

25

30

35

Table I



10	RA	R ¹	W	E	X	Y	m.p.
	2-CF ₃ O	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
15	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	173-177°
	2-HCFC1CF ₂ O	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-HCFC1CF ₂ O	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-HCFBrCF ₂ O	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	171-172° (dec)
	5-HCFBrCF ₂ O	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
20	2-CF ₃ CH ₂ O	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-CF ₃ CH ₂ O	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Br	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Br	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ O	5-F	O	CH	CH ₃	CH ₃	
25	5-CF ₃ O	2-F	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-CH ₃	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-CH ₃	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	S	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	S	CH	CH ₃	CH ₃	
30	2-CF ₃ O	5-Cl	S	N	OCH ₃	OCH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	S	N	OCH ₃	OCH ₃	
	3-CF ₃ O	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	6-CF ₂ HCF ₂ O	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₂ HCF ₂ O	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	190-193°
35	2-CF ₂ HCF ₂ O	H	O	N	OCH ₃	CH ₃	180-183°
	2-CF ₂ HCF ₂ O	H	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	172-175°

Table I (continued)

	RA	R ¹	W	E	X	Y	m.p.
5	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	OCH ₃	OCH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	OCH ₃	OCH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	
10	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ CH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ CH ₃	
15	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ CH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ CH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	
20	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OMe	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OMe	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	CH	CH ₃	OC ₂ H ₅	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	CH	CH ₃	OC ₂ H ₅	
25	2-CF ₃ O	5-Cl	0	N	CH ₃	CH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	N	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	N	CH ₃	OCH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	N	CH ₃	OCH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	N	OCH ₃	OCH ₃	
30	5-CF ₃ O	2-Cl	0	N	OCH ₃	OCH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	N	OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	0	N	OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	0	N	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
	2-CF ₃ CH ₂ O	H	0	CH	CH ₃	CH ₃	203-205° (dec)
35	2-HCFC1CF ₂ O	H	0	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-HCFBrCF ₂ O	H	0	CH	CH ₃	CH ₃	

Table I (continued)

	RA	R ¹	W	E	X	Y	m.p.
	5-CF ₃ O	2-Cl	O	N	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
5	2-CF ₃ O	5-Cl	O	N	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ CH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	O	N	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ CH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	O	N	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
	5-CF ₃ O	2-Cl	O	N	CH ₃	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
	2-CF ₃ O	5-Cl	O	N	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ CH ₃	
10	5-CF ₃ O	2-Cl	O	N	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ CH ₃	
	2-CF ₃ O	5-Cl	O	N	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	
	5-CF ₃ O	2-Cl	O	N	CH ₃	OCHCH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	
	2-CF ₃ O	5-Cl	O	N	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	
	5-CF ₃ O	2-Cl	O	N	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	
15	2-CF ₃ O	5-Cl	O	N	CH ₃	OC ₂ H ₅	
	5-CF ₃ O	2-Cl	O	N	CH ₃	OC ₂ H ₅	
	2-CF ₃ S	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-CF ₃ S	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	^O 2-CF ₃ S	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
20	^O 5-CF ₃ S	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	5-CF ₃ SO ₂	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	3-CF ₃ SO ₂	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
25	^O 2-CF ₃ S	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ SO ₂	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ S	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₂ HCF ₂ S	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	196°(dec)
30	2-CFClHCF ₂ S	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CFBrHCF ₂ S	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	^O 2-CF ₂ HCF ₂ S	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₂ HCF ₂ SO ₂	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	

x

Table I (continued)

	<u>RA</u>	<u>R¹</u>	<u>W</u>	<u>E</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>m.p.</u>
	2-HCF ₂ O	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
5	2-CF ₃ CHF ₂ CF ₂ O	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	177-178°
	2-CF ₃ CHF ₂ CF ₂ O	H	O	N	OCH ₃	CH ₃	154-157°
	2-CF ₃ CHF ₂ CF ₂ O	H	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	189°
	2-CF ₃ CHF ₂ CF ₂ O	H	O	CH	OCH ₃	CH ₃	169-170°
	2-HCFBrCF ₂ O	5-Br	O	CH	CH ₃	CH ₃	} 181-183°(dec)
10	5-HCFBrCF ₂ O	2-Br	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₂ HCF ₂ S	5-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	} 191-193°(dec)
	5-CF ₂ HCF ₂ S	2-Cl	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₂ HCF ₂ O	6-CH ₃	O	CH	CH ₃	CH ₃	198°(dec)
	2-CHF ₂ S	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
15	2-CHF ₂ S ^O	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CHF ₂ SO ₂	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ CHF ₂ CF ₂ S ^O	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
20	2-CF ₃ CHF ₂ CF ₂ S ^O	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-CF ₃ CHF ₂ CF ₂ SO ₂	H	O	CH	CH ₃	CH ₃	
	2-HCF ₂ O	H	O	CH	OCH ₃	OCH ₃	167-168.5°

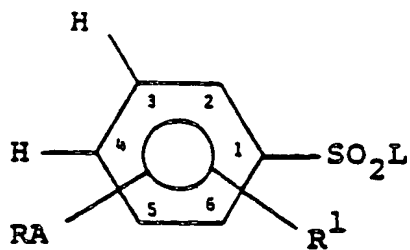
25

30

35

Table II

5



IV

10

	<u>RA</u>	<u>R¹</u>	<u>L</u>
	2-CF ₃ O	5-Cl	Cl
	5-CF ₃ O	2-Cl	Cl
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-Cl	Cl
15	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-Cl	Cl
	2-HCFClCF ₂ O	5-Cl	Cl
	5-HCFClCF ₂ O	2-Cl	Cl } oil
	2-HCFBrCF ₂ O	5-Cl	Cl
	5-HCFBrCF ₂ O	2-Cl	Cl } oil
20	2-CF ₃ CH ₂ O	5-Cl	Cl
	5-CF ₃ CH ₂ O	2-Cl	Cl
	2-CF ₃ O	5-Br	Cl
	5-CF ₃ O	2-Br	Cl
	2-CF ₃ O	5-F	Cl
25	5-CF ₃ O	2-F	Cl
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-CH ₃	Cl
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-CH ₃	Cl
	2-CF ₂ HCF ₂ O	H	Cl
	2-CF ₃ CH ₂ O	H	Cl solid
30	2-HCFClCF ₂ O	H	Cl
	2-HCFBrCF ₂ O	H	Cl
	2-CF ₃ S	5-Cl	Cl
	5-CF ₃ S	2-Cl	Cl
35	2-CF ₃ ^O S	5-Cl	Cl



Table II (continued)

	<u>RA</u>	<u>R^I</u>	<u>L</u>
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 5\text{-CF}_3\text{S} \end{array}$	2-Cl	Cl
	5-CF ₃ SO ₂	2-Cl	Cl
	2-CF ₃ S	H	Cl
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-CF}_3\text{S} \end{array}$	H	Cl
	2-CF ₃ SO ₂	H	Cl
	2-HCF ₂ CF ₂ S	H	Cl
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{S} \end{array}$	H	Cl
	2-HCF ₂ CF ₂ SO ₂	H	Cl
	2-HCFClCF ₂ S	H	Cl
	2-HCFBrCF ₂ S	H	Cl
20	2-HCF ₂ CF ₂ S	5-Cl	Cl } oil
	5-HCF ₂ CF ₂ S	2-Cl	Cl
	2-HCF ₂ O	H	Cl } oil
	2-CF ₃ CHFCH ₂ CF ₂ O	H	Cl } oil
	2-HCF ₂ S	H	Cl
25	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-HCF}_2\text{S} \end{array}$	H	Cl
	2-HCF ₂ SO ₂	H	Cl
	2-CF ₃ CHFCH ₂ CF ₂ S	H	Cl
30	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-CF}_3\text{CHFCH}_2\text{S} \end{array}$	H	Cl
	2-CF ₃ CHFCH ₂ SO ₂	H	Cl
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-Br	Cl } oil, bp
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-Br	Cl } 83-103/0.1
	2-HCF ₂ CF ₂ O	6-CH ₃	Cl } Torr
35			oil

Table II (continued)

	<u>RA</u>	<u>R¹</u>	<u>L</u>	<u>m.p.</u>
5	2-CF ₃ O	5-Cl	NH ₂	
	5-CF ₃ O	2-Cl	NH ₂	
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-Cl	NH ₂	
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-Cl	NH ₂	
	2-HCFC1CF ₂ O	5-Cl	NH ₂	} 124-126°
10	5-HCFC1CF ₂ O	2-Cl	NH ₂	
	2-HCFBrCF ₂ O	5-Cl	NH ₂	} 86-90° and 101-103°
	5-HCFBrCF ₂ O	2-Cl	NH ₂	
	2-CF ₃ CH ₂ O	5-Cl	NH ₂	
	5-CF ₃ CH ₂ O	2-Cl	NH ₂	
15	2-CF ₃ O	5-Br	NH ₂	
	5-CF ₃ O	2-Br	NH ₂	
	2-CF ₃ O	5-F	NH ₂	
	5-CF ₃ O	2-F	NH ₂	
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-CH ₃	NH ₂	
20	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-CH ₃	NH ₂	
	2-CF ₂ HCF ₂ O	H	NH ₂	118-120°
	2-CF ₃ CH ₂ O	H	NH ₂	127-129°
	2-HCFC1CF ₂ O	H	NH ₂	
	2-HCFBrCF ₂ O	H	NH ₂	
25	2-CF ₃ S	5-Cl	NH ₂	
	5-CF ₃ S	2-Cl	NH ₂	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-CF}_3\text{S} \end{array}$	5-Cl	NH ₂	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 5\text{-CF}_3\text{S} \end{array}$	2-Cl	NH ₂	
	5-CF ₃ SO ₂	2-Cl	NH ₂	
30	2-CF ₃ S	H	NH ₂	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-CF}_3\text{S} \end{array}$	H	NH ₂	
	2-CF ₃ SO ₂	H	NH ₂	
	2-HCF ₂ CF ₂ S	H	NH ₂	
35				

Table II (continued)

	<u>RA</u>	<u>R¹</u>	<u>L</u>	<u>m.p. (°C)</u>
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{S} \end{array}$ $2\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2$ $2\text{-HCFClCF}_2\text{S}$ $2\text{-HCFBrCF}_2\text{S}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	99-101°
10	$2\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{S}$ $5\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{S}$ $2\text{-HCF}_2\text{O}$ $2\text{-CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{O}$ $2\text{-HCF}_2\text{S}$	$\begin{array}{c} 5\text{-Cl} \\ 2\text{-Cl} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \\ 96-100^\circ \\ 130-134^\circ \\ 94-96^\circ \end{array}$
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-HCF}_2\text{S} \end{array}$ $2\text{-HCF}_2\text{SO}_2$ $2\text{-CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{S}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{S} \end{array}$ $2\text{-CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2$ $2\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{O}$ $5\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{O}$ $2\text{-HCF}_2\text{CF}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ 5\text{-Br} \\ 2\text{-Br} \\ 6\text{-CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \\ 99-117^\circ \\ 104-105^\circ \end{array}$
25				
30				
35				

Table II (continued)

	<u>RA</u>	<u>R^I</u>	<u>L</u>
	2-CF ₃ O	5-Cl	-NCO
5	5-CF ₃ O	2-Cl	-NCO
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-Cl	-NCO
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-Cl	-NCO
	2-HCFC1CF ₂ O	5-Cl	-NCO } oil
	5-HCFC1CF ₂ O	2-Cl	-NCO
10	2-HCFBrCF ₂ O	5-Cl	-NCO } oil
	5-HCFBrCF ₂ O	2-Cl	-NCO
	2-CF ₃ CH ₂ O	5-Cl	-NCO
	5-CF ₃ CH ₂ O	2-Cl	-NCO
	2-CF ₃ O	5-Br	-NCO
15	5-CF ₃ O	2-Br	-NCO
	2-CF ₃ O	5-F	-NCO
	5-CF ₃ O	2-F	-NCO
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-CH ₃	-NCO
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-CH ₃	-NCO
20	2-CF ₂ HCF ₂ O	H	-NCO
	2-CF ₃ CH ₂ O	H	-NCO oil
	2-HCFC1CF ₂ O	H	-NCO
	2-HCFBrCF ₂ O	H	-NCO
	2-CF ₃ S	5-Cl	-NCO
25	5-CF ₃ S	2-Cl	-NCO
	2-CF ₃ ^O _S	5-Cl	-NCO
	5-CF ₃ ^O _S	2-Cl	-NCO
30	5-CF ₃ SO ₂	2-Cl	-NCO
	2-CF ₃ ^O _S	H	-NCO
	2-CF ₃ ^O _S	H	-NCO
	2-CF ₃ SO ₂	H	-NCO
35	2-HCF ₂ CF ₂ S	H	-NCO

Table II (continued)

	<u>RA</u>	<u>R</u> ¹	<u>L</u>
5	2-HCF ₂ CF ₂ ^O _S	H	-NCO
	2-HCF ₂ CF ₂ SO ₂	H	-NCO
	2-HCFC1CF ₂ S	H	-NCO oil
	2-HCFBrCF ₂ S	H	-NCO
10	2-HCF ₂ CF ₂ ^O	5-Br	-NCO } oil
	5-HCF ₂ CF ₂ ^O	2-Br	-NCO
	2-HCF ₂ ^O	H	-NCO oil
	2-CF ₃ CHFCF ₂ ^O	H	-NCO oil
	2-HCF ₂ S	H	-NCO
15	2-HCF ₂ ^O _S	H	-NCO
	2-HCF ₂ SO ₂	H	-NCO
	2-CF ₃ CHFCF ₂ S	H	-NCO
20	2-CF ₃ CHFCF ₂ ^O _S	H	-NCO
	2-CF ₃ CHFCF ₂ SO ₂	H	-NCO
	2-HCF ₂ CF ₂ S	5-Cl	-NCO } oil
	5-HCF ₂ CF ₂ S	2-Cl	-NCO
	2-HCF ₂ CF ₂ ^O	6-CH ₃	-NCO oil

25

30

35

Table II (continued)

	<u>RA</u>	<u>R¹</u>	<u>L</u>
	2-CF ₃ O	5-Cl	-NCS
5	5-CF ₃ O	2-Cl	-NCS
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-Cl	-NCS
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-Cl	-NCS
	2-HCFC1CF ₂ O	5-Cl	-NCS
	5-HCFC1CF ₂ O	2-Cl	-NCS
10	2-HCFBrCF ₂ O	5-Cl	-NCS
	5-HCFBrCF ₂ O	2-Cl	-NCS
	2-CF ₃ CH ₂ O	5-Cl	-NCS
	5-CF ₃ CH ₂ O	2-Cl	-NCS
	2-CF ₃ O	5-Br	-NCS
15	5-CF ₃ O	2-Br	-NCS
	2-CF ₃ O	5-F	-NCS
	5-CF ₃ O	2-F	-NCS
	2-HCF ₂ CF ₂ O	5-CH ₃	-NCS
	5-HCF ₂ CF ₂ O	2-CH ₃	-NCS
20	2-CF ₂ HCF ₂ O	H	-NCS
	2-CF ₃ CH ₂ O	H	-NCS
	2-HCFC1CF ₂ O	H	-NCS
	2-HCFBrCF ₂ O	H	-NCS
	2-CF ₃ S	5-Cl	-NCS
25	5-CF ₃ S	2-Cl	-NCS
	2-CF ₃ ^O ₃ S	5-Cl	-NCS
	5-CF ₃ ^O ₃ S	2-Cl	-NCS
30	5-CF ₃ SO ₂	2-Cl	-NCS
	2-CF ₃ S	H	-NCS
	2-CF ₃ ^O ₃ S	H	-NCS
	2-CF ₃ SO ₂	H	-NCS
35	2-HCF ₂ CF ₂ S	H	-NCS

Table II (continued)

	<u>RA</u>	<u>R¹</u>	<u>L</u>
5	2-HCF ₂ CF ₂ ^O S	H	-NCS
	2-HCF ₂ CF ₂ SO ₂	H	-NCS
	2-HCFC1CF ₂ S	H	-NCS
	2-HCFBrCF ₂ S	H	-NCS
	2-HCF ₂ O	H	-NCS
10	2-CF ₃ CHFCF ₂ O	H	-NCS
	2-HCF ₂ S	H	-NCS
15	2-HCF ₂ ^O S	H	-NCS
	2-HCF ₂ SO ₂	H	-NCS
	2-CF ₃ CHFCF ₂ S	H	-NCS
	2-CF ₃ CHFCF ₂ ^O S	H	-NCS
	2-CF ₃ CHFCF ₂ SO ₂	H	-NCS

20

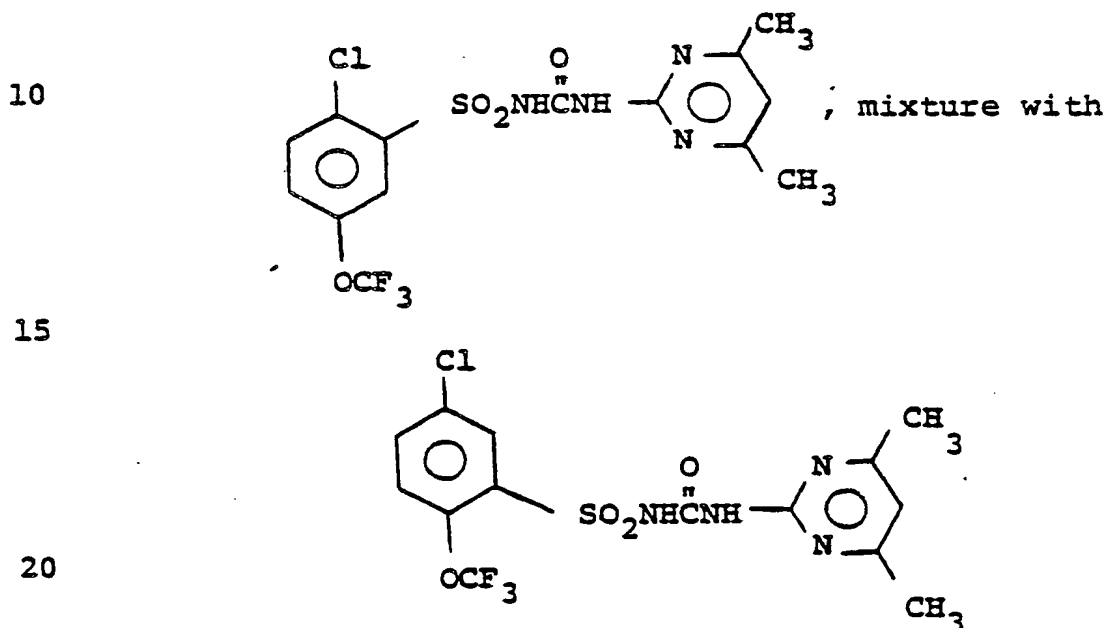
25

30

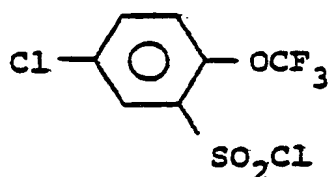
35

In the examples which follow, all parts and percentages are by weight and all temperatures in degrees centigrade unless specified otherwise. The examples are not to be considered as limiting, but merely
 5 exemplary of the methods which can be used to prepare the compounds of this invention.

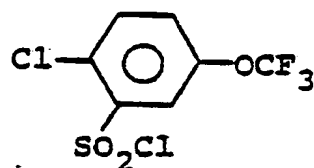
Example 1



- a. Into 49.1 g (0.25 mole) of 1-chloro-4-(trifluoromethoxy)benzene was dripped 82 ml (1.25 mole) of chlorosulfonic acid at 20-25°. The mixture was
 25 stirred for a day, then cooled to -10° and poured slowly onto excess, stirred ice. The mixture was extracted with butyl chloride and the butyl chloride extracts washed with water, dilute sodium bicarbonate solution, and saturated brine, dried with
 30 MgSO₄, and evaporated in vacuo to an orange oil. Vacuum distillation of the oil provided the product as an oil, bp 114-116°/8 Torr, starting material and some haloformate by-product. The oil was an isomeric mixture comprising the two isomers:

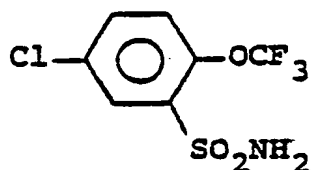


and

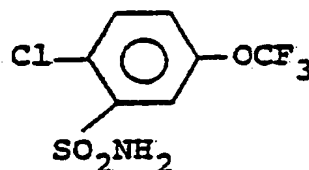


10 b. A solution of 26.5 g of the mixed sulfonyl chlorides in 200 ml of THF was gassed with excess ammonia at $\leq 30^\circ$, then evaporated and the residue treated with water and ethyl acetate. The ethyl acetate solution was washed with saturated brine, dried, concentrated to 50 ml, and diluted with hexane to provide 20 g (81%) of the product as a white solid, m.p. $93-96^\circ$ (partial) and $103-105^\circ$ (remainder). The product was an isomeric mixture of the two isomers:

15



and



25 c. To 10 g of the mixed sulfonamides was added 70 ml of thionyl chloride and the mixture boiled under reflux for 20 hours. The thionyl chloride was stripped and the residual oil dissolved in 50 ml of toluene. To the solution was added 0.3 ml of pyridine and 6 ml of liquid phosgene. The resulting mixture was heated at $85-90^\circ$ for 2 hours under phosgene reflux. The cooled mixture was filtered and stripped to a residual oil, which was the mixed-isomer sulfonyl isocyanate (IR spectrum: strong absorption at 2240 cm^{-1}). The oil was dissolved in 100 ml of acetonitrile and reacted with 4.4 g of 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine.

30

35

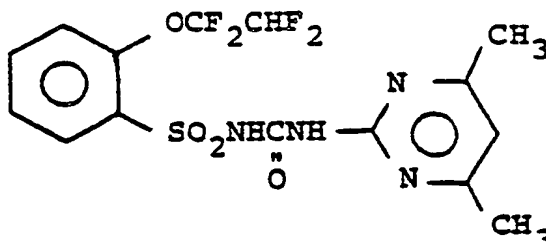
An exothermic reaction ensued, with precipitation of white solid. After 1.5 hours, the white solid was filtered off and washed with acetonitrile and ether, providing the title sulfonylurea isomeric mixture, m.p. 195-199° (dec.).

Anal. Calcd. for $C_{14}H_{12}ClF_3N_4O_4S$:

C, 39.6; H, 2.8; Cl, 8.3; S, 7.5

Found: C, 39.6; H, 2.9; Cl, 8.2; S, 7.9.

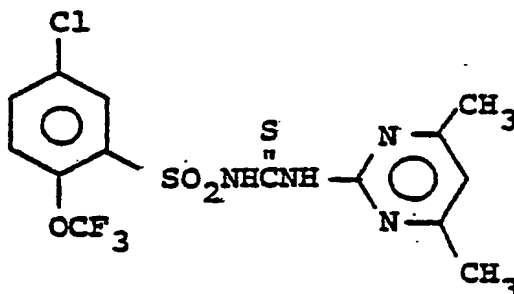
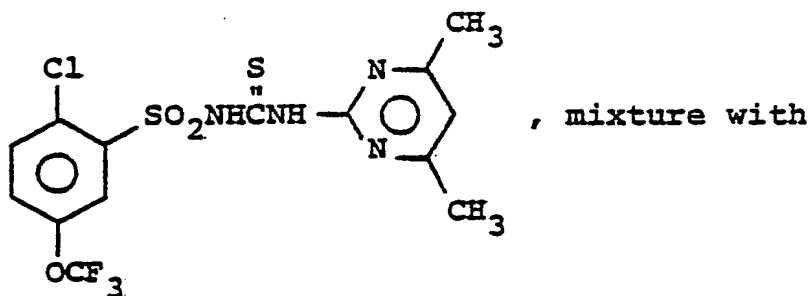
Example 2



- a. A stirred mixture of 20.9 g of 2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide, 10 g of butyl isocyanate, 50 mg of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and 140 ml of xylene was boiled under reflux for 0.5 hour. Phosgene gas was then passed into the system under a dry-ice reflux condenser, causing the reaction temperature to fall to 120°. Phosgene addition was continued until the reaction temperature would not rise above 120°; at this point, phosgene addition was stopped. The reaction temperature was raised to 136° by removal of the dry-ice condenser and allowing phosgene to escape to a scrubber, then lowered to 25°; the mixture was then filtered. The filtrate was evaporated in vacuum to provide 2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonyl isocyanate as an oil (strong absorption at 2225 cm^{-1} in the infrared spectrum, for the isocyanate), which can be further purified by vacuum distillation.

b. Into a stirred solution of the 2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonyl isocyanate in 200 ml of acetonitrile was added 12.3 g of 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine and the mixture stirred overnight (about 15 hours). The mixture was cooled, diluted with diethyl ether and the solid washed with cold acetonitrile and diethyl ether, then vacuum-dried, providing the title sulfonylurea as a white solid, m.p. 190-193° (dec.).

Example 3

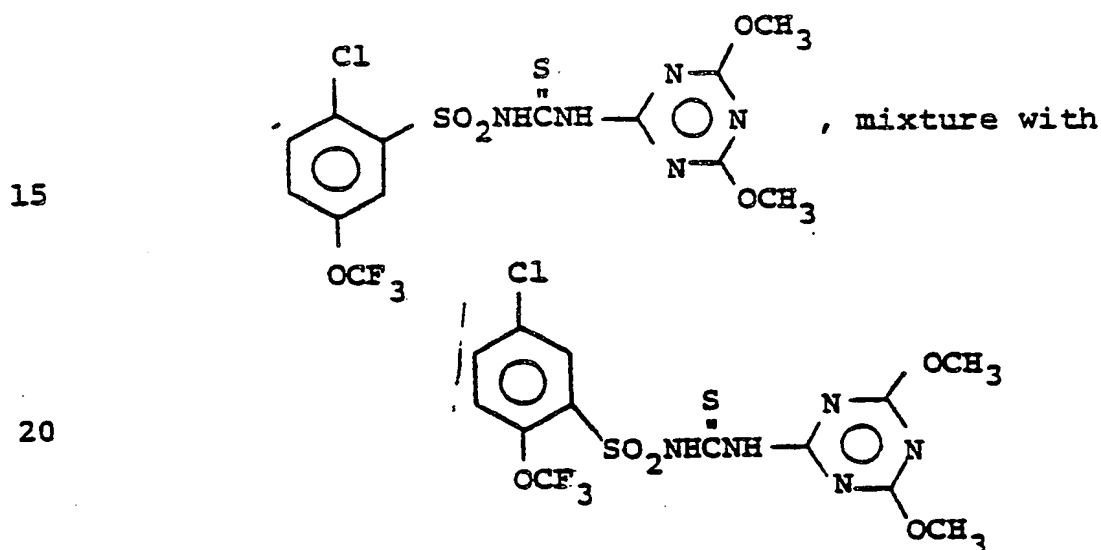


The mixed-isomer sulfonamide, 27.6 g, obtained in Example 1c, is dissolved in 100 ml of DMF and is treated with 7.6 g of carbon disulfide and 6.6 g of powdered 85% potassium hydroxide. The mixture is stirred at about 35° until dissolution is completed, and again treated with the same amount of potassium hydroxide and stirred until dissolution is completed. The mixture is treated with excess ethyl acetate, added dropwise to precipitate the intermediate, which is vacuum-dried.

The intermediate is suspended in toluene and reacted at 5-10° with 20 g of phosgene. After 2 hours at room temperature, the mixture is filtered and stripped to residual sulfonyl isothiocyanate.

5 A solution of 14.3 g of sulfonyl isothiocyanate in 100 ml of acetonitrile is reacted with 6.2 g of 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine and the mixture is stirred overnight. Dilution of the concentrated mixture with ether provides the title sulfonylthioureas as a solid.

10

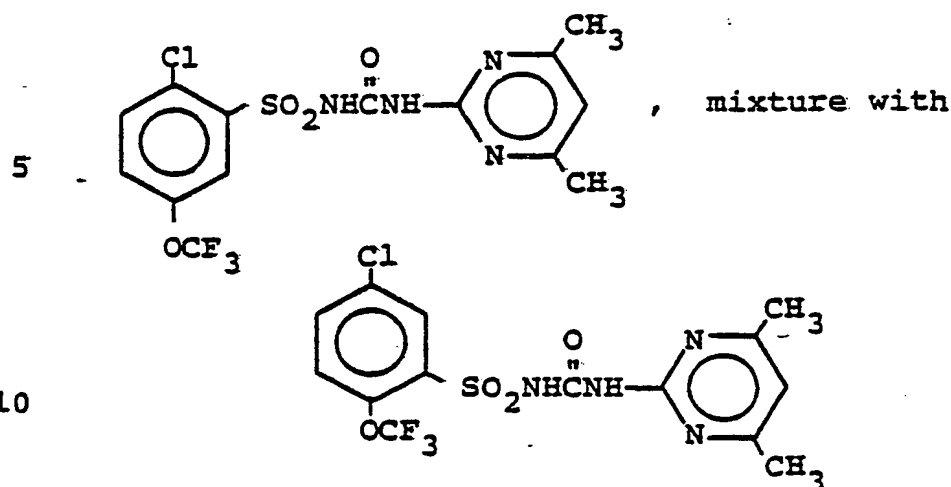
Example 4

25 A mixture of 5.5 g of the mixed-isomer sulfonamide, is obtained from example 1, 4.0 g of 4,6-dimethoxy-2-isothiocyanato-1,3,5-triazine and 2.7 g of anhydrous potassium carbonate in 70 ml of acetone is warmed to 40° with stirring. After 2 hours, a thick precipitate is formed and stirring is continued for three

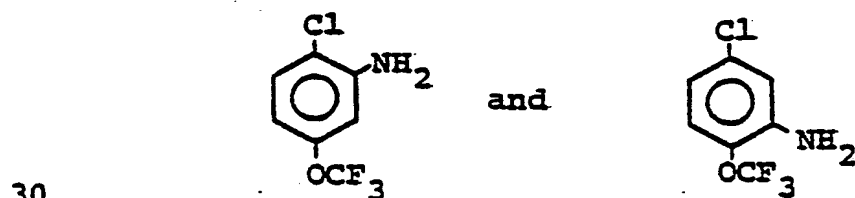
30 more hours at ambient temperature. The precipitate is removed by filtration, suspended in 150 ml of water, stirred and the pH adjusted to 2 by the addition of hydrochloric acid.

35 The desired product is removed by filtration, washed with cold water and dried to provide the title product.

40
EXAMPLE 5

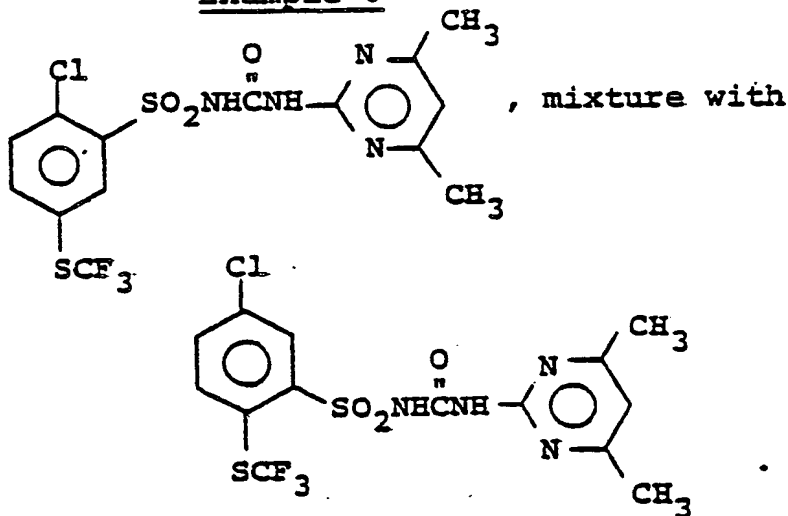


a. A solution of 68.2 g of 1-chloro-(2- and 3-nitro)-4-(trifluoromethoxy)benzene [J. Org. Chem. 29, 1 (1964)]
 15 in a mixture of 229 ml of acetic acid and 57 ml of water was treated at 80-95°, portionwise, with 61 g of powdered iron, an additional 57 ml of water being added after half the iron was added. After an additional 30 minutes heating on a steam bath, the mixture was
 20 diluted with water and the product isolated by steam distillation, followed by extraction of the product into butyl chloride, water-washing the butyl chloride extract, evaporation and distillation at 75-79°/10 Torr. Yield: 56 g. The product, an oil, is a mixture
 25 of the two isomers:



b. The aniline derivative, 56 g, is added to 200 ml of concentrated hydrochloric acid and 60 ml of acetic acid at 0° during 15 minutes. Then a solution of 26 g of sodium nitrite in 70 ml of water is added at 0 to
 35 3° during 45 minutes. After an additional 10 minutes

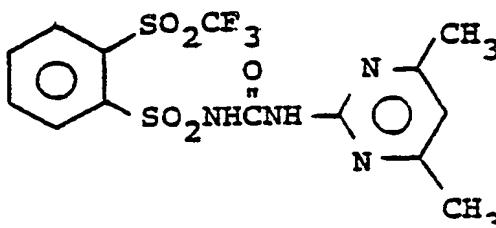
at 0 , the mixture is poured into a mixture of 285 ml of acetic acid, 7 g of cuprous chloride and 50 ml of sulfur dioxide at 5° over 10 minutes. After 15 minutes at 0 to 5°, the mixture is warmed to 25° and kept at 25° for 3 hours. The mixture is poured into 1.5 l of water and the sulfonyl chloride product is extracted into butyl chloride. The butyl chloride solution is washed with water, dilute sodium bicarbonate solution, and saturated brine, then dried (MgSO₄). The butyl chloride solution contains the same sulfonyl chlorides described in Example 1a, and can be converted to sulfonylureas or sulfonylthioureas as previously described.

Example 6

Into 53.2 g of 4-chlorophenyl trifluoromethyl sulfide is dripped 82 ml of chlorosulfonic acid at 20°. After a day, the mixture is poured onto excess ice and extracted with butyl chloride. The butyl chloride extract is washed with water and dilute sodium bicarbonate, and dried. The dried solution of isomeric sulfonyl chlorides is converted to the sulfonamides by gassing with ammonia at 25°, stripping, washing the residue with water and drying in a vacuum oven. The sulfonamides are converted to the sulfonyl isocyanate

as described in Example 1c. The sulfonyl isocyanates isomeric mixture is dissolved in 100 ml of acetonitrile and treated with 6.2 g of 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine. The mixture is stirred overnight, diluted with butyl chloride and hexane and the title product filtered off and dried.

Example 7

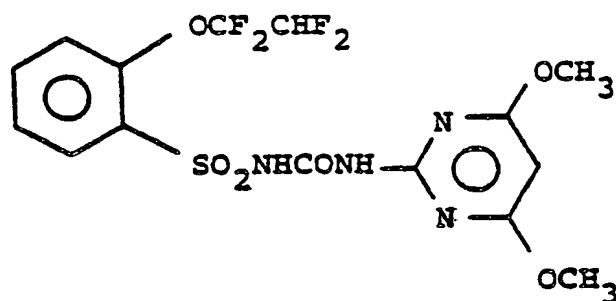


10

To 74 ml of concentrated hydrochloric acid and 22 ml of acetic acid is added 22.5 g of 2-aminophenyl trifluoromethyl sulfone [Chem. Abstr. 70, 96324c (1969)] at 0° over 15 minutes. A solution of 9.6 g of sodium nitrite in 26 ml of water is added at 0 to 3° over 45 minutes. After an additional 10 minutes, at 0°, the reaction mixture is poured into a mixture of 107 ml of acetic acid, 2.6 g of cuprous chloride and 19 ml of sulfur dioxide at 5° over 10 minutes. The mixture is stirred at 0 to 5° for 1 hour and at 25° for 3 hours, then poured into ice water and the sulfonyl chloride extracted into ether. The ether extracts are washed with water, sodium bicarbonate solution until basic, saturated brine, and then dried with MgSO_4 .

The ether solution is gassed with ammonia at 20°, then stripped. The residue is washed with water and the sulfonamide dried in a vacuum oven.

The sulfonamide is converted to the isocyanate as in Example 1c. The isocyanate is treated in acetonitrile with 12.3 g of 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine. After an overnight reaction period, the mixture is diluted with butyl chloride to provide the title sulf nylurea as a white solid.

Example 8

- 15 a. Into a cooled (10°) solution of 55 ml of acetic acid and 180 ml concentrated hydrochloric acid was poured 50 g of 2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)aniline. The resulting thick mixture was contacted dropwise
- 20 at 0 to 5° with a solution of 23.5 g of sodium nitrite in 62 ml of water, providing an orange solution containing suspended salt. This diazonium mixture was poured, portionwise, into a stirred, cooled (0 to 5°) mixture of 45 ml SO₂ (liquid) in 257 ml
- 25 of acetic acid. Gas evolution was noted. The mixture was kept at 0 to 5° for 30 minutes, then treated with 300 ml of 1-chlorobutane and 100 ml of hexane and heated to 25° during a 20-minute period. After an additional hour, water was added,
- 30 the organic layer separated and washed with water (2X) and saturated sodium bicarbonate solution until a basic wash is obtained. The chlorobutane solution was dried over MgSO₄, and the filtered mixture evaporated in vacuum to 69.5 g of yellow oil, 2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonyl chloride.
- 35 b. The sulfonyl chloride was dissolved in 250 ml of tetrahydrofuran (THF) and contacted at ≤30° with 14.1 ml of ammonia (liquid). After 10 minutes, the THF was evaporated in vacuum and the residual solid treated with water, and the crude sulfonamide filtered

off. The sulfonamide was recrystallized from dimethylformamide/water, then 1-chlorobutane/hexane, providing 41.8 g of 2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide as a white solid, m.p. 117-119°.

- 5 An additional portion of product was recovered from the mother liquor.

- c. The 41.8 g of sulfonamide was mixed with 200 ml of thionyl chloride and the mixture boiled under reflux for 22.5 hours. The yellow solution was
10 evaporated in vacuum and the semisolid residue treated with 150 ml of a solution of phosgene (about 15%) in toluene. Five drops of pyridine was added and the mixture heated under a dry-ice
15 reflux condenser; phosgene was allowed to escape to a trap until the reaction temperature reached 85°. After 2 hours at 85°, the mixture was evaporated in vacuum to a residual orange oil and small amounts of solid. The residue was contacted
20 with 1-chlorobutane, the mixture filtered and the filtrate evaporated in vacuum to an orange oil, 2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonyl isocyanate. The isocyanate was dissolved in 200 ml of acetonitrile and contacted with 23.7 g of
25 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine. A dark coloration immediately ensued, followed by precipitation of solid. After 15 minutes, the mixture was cooled in an ice bath and the solid filtered off. Recrystallization of the solid provided 24.3 g
30 of the title compound as a white solid, m.p. 191-192°. An additional 6.6 g of the compound, m.p. 189-190°, was obtained by dilution of the mother liquor with hexane.

Anal. Calcd. for $C_{15}H_{14}F_4N_4O_6S$: C, 39.6; H, 3.1; N, 12.3; S, 7.1.

35

Found: C, 40.1;

H, 3.1; N, 12.2; S, 7.5.

Formulations

Useful formulations of the compounds of Formula (I) can be prepared in conventional ways. They include dusts, granules, pellets, suspensions, emulsions, wettable powders, emulsifiable concentrates and the like. Many of them can be applied directly. Sprayable formulations can be extended in suitable media and used at spray volumes of from a few liters per hectare to several hundred liters per hectare. High-strength compositions are used primarily as concentrates which are to be diluted prior to ultimate use. The formulations, broadly, contain about 0.1% to 99% by weight of active ingredient(s) and at least one of a) about 0.1% to 20% surfactant(s) and b) about 1% to 99.9% solid or liquid diluent(s). More specifically, they will contain these ingredients in the approximate proportions set forth in Table III.

Table III

Weight Percent*			
	Active Ingredient	Diluent(s)	Surfactant(s)
Wettable Powders	20-90	0-74	1-10
Oil Suspensions, Solutions, Emulsions (including Emulsifiable Concentrates)	5-50	40-95	0-15
Aqueous Suspensions	10-50	40-84	1-20
Dusts	1-25	70-99	0- 5
Granules & Pellets	0.1-95	5-99.9	0-15
High-Strength Compositions	90-99	0-10	0- 2

*Active ingredient plus at least one of a surfactant or a diluent equals 100 weight percent.

Lower or higher levels of active ingredient can be present, depending on the intended use and the physical properties of the compound. Higher ratios of surfactant to active ingredient are sometimes
5 desirable, and are achieved by incorporation into the formulation or by tank mixing.

Some typical diluents are described in Watkins, et al., "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New
10 Jersey, but other solids, either mined or manufactured, may be used. The more absorptive diluents are preferred for wettable powders and the denser ones for dusts. Typical liquid diluents and solvents are described in Marsden, "Solvents Guide", 2nd. Ed., Inter-
15 science, New York, 1950. Solubility under 0.1% is preferred for suspension concentrates; solution concentrates are preferably stable against phase separation at 0°C. "McCutcheon's Detergents and Emul-
sifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New
20 Jersey, as well as Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1964, list surfactants and recommended uses. All formulations can contain minor amounts of additives to reduce foaming, caking, corrosion, microbiological
25 growth, etc.

The methods of making such compositions are well known. Solutions are prepared by simply mixing the ingredients. Fine solid compositions are made by blending, and usually grinding, as in a hammer- or
30 fluid-energy mill. Suspensions are prepared by wet milling (see, for example, Littler, U.S. Patent No. 3,060,084). Granules and pellets can be made by spraying the active material on preformed granular carriers or by agglomeration techniques. See
35 J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering,

December 4, 1967, pp. 147 ff. and "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 8-59 ff.

For further information regarding the art of
5 formulation, see for example:

H. M. Loux, U.S. Patent 3,235,361,
Col. 6, line 16 through Col. 7, line 19,
and Examples 10 through 41.

10 R. W. Luckenbaugh, U.S. Patent 3,309,192,
Col. 5, line 43 through Col. 7, line 62,
and Examples 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58,
132, 138-140, 162-164, 166, 167, and 169-182.

15 H. Gysin and E. Knusli, U.S. Patent
2,891,855, Col. 3, line 66 through Col. 5,
line 17 and Examples 1-4.

G. C. Klingman, "Weed Control as a
Science", John Wiley and Sons, Inc., New
York, 1961, pp. 81-96.

20 J. D. Fryer and S. A. Evans, "Weed
Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scien-
tific Publications, Oxford, 1968, pp. 101-103.

Unless otherwise indicated, all parts are by
weight in the following examples.

25

30

35

EXAMPLE 9Wettable Powder

	5-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)-	
5	benzenesulfonamide; and	
	2-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)-	
	benzenesulfonamide	65%
	dodecylphenol polyethylene glycol ether	2%
10	sodium ligninsulfonate	4%
	sodium silicoaluminate	6%
	montmorillonite (calcined)	23%

The ingredients are thoroughly blended. The liquid surfactant is added by spraying upon the solid ingredients in the blender. After grinding in a hammer mill to produce particles essentially all below 100 microns, the material is reblended, sifted through a U.S.S. No. 50 sieve (0.3 mm opening) and packaged.

EXAMPLE 1020 Wettable Powder

	5-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)-	
	benzenesulfonamide; and	
	2-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)-	
25	benzenesulfonamide	50%
	sodium alkylnaphthalenesulfonate	2%
	low-viscosity methyl cellulose	2%
	diatomaceous earth	46%

30 The ingredients are blended, coarsely hammer milled and then air milled to produce particles of active ingredient all below 10 microns in diameter. The product is reblended before packaging.

EXAMPLE 11Granule

Wettable powder of Example 10
attapulgit granules

10%

90%

- 5 A slurry of wettable powder containing 50% solids is sprayed on the surface of attapulgit granules in a double-cone blender. The granules are dried and packaged.

EXAMPLE 1210 Wettable Powder

5-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)-benzenesulfonamide; and

2-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-

- 15 aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)-benzenesulfonamide

80%

sodium alkylnaphthalenesulfonate

2%

sodium ligninsulfonate

2%

synthetic amorphous silicate

3%

- 20 kaolinite

13%

The ingredients are blended and coarsely ground in a hammer mill to produce particles essentially all below 100 microns in size. The material is reblended, sifted through a U.S.S. No. 50 sieve (0.3 mm opening)

- 25 and packaged.

EXAMPLE 13Extruded Pellet

5-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)-

- 30 benzenesulfonamide; and

2-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-

aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)-

benzenesulfonamide

25%

anhydrous sodium sulfate

10%

- 35 crude calcium ligninsulfonate

5%

sodium alkylnaphthalenesulfonate

1%

calcium/magnesium bentonite

59%

The ingredients are blended, hammer milled and then moistened with about 12% water. The mixture is extruded as cylinders about 3 mm diameter which are cut to produce pellets about 3 mm long. These may
 5 be used directly after drying, or the dried pellets may be crushed to pass through a U.S.S. No. 20 sieve (0.84 mm openings). The granules held on a U.S.S. No. 40 sieve (0.42 mm openings) may be packaged for use and the fines recycled.

10

EXAMPLE 14Oil Suspension

- 5-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)-benzenesulfonamide; and
 15 2-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)-benzenesulfonamide 25%
 polyethylene sorbitol hexaoleate 5%
 highly aliphatic hydrocarbon oil 70%

20 The ingredients are ground together in a sand mill until the solid particles have been reduced to under about 5 microns. The resulting suspension may be applied directly, but preferably after being extended with oils or emulsified in water.

25

EXAMPLE 15Wettable Powder

- 5-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)-benzenesulfonamide; and
 30 2-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)-benzenesulfonamide 40%
 sodium ligninsulfonate 1.5%
 low-viscosity methyl cellulose 3%
 35 attapulgite 54%

The ingredients are thoroughly blended, passed through an air mill, to produce an average particle size under 15 microns, reblended, and sifted through a U.S.S. No. 50 sieve (0.3 mm opening) before packaging.

UTILITY

The compounds of Formula I are useful as herbicides. They may be applied either pre- or postemergence for the control of undesired vegetation in noncrop areas or for selective weed control in certain crops, e.g. wheat. Some of these compounds are useful for the pre- and/or postemergence control of nutsedge. By properly selecting rate and time of application, compounds of this invention may be used to modify plant growth beneficially.

The precise amount of the compound of Formula (I) to be used in any given situation will vary according to the particular end result desired, the use involved, the weeds to be controlled, the soil type, the formulation and mode of application, weather conditions, etc. Since so many variables play a role, it is not possible to state a rate of application suitable for all situations. Broadly speaking, the compounds of this invention are used at levels of about 0.01 to 20 kg/ha with a preferred range of 0.1 to 10 kg/ha. The lower rates of the range will generally be selected for lighter soils, for selective weed control in crops, or in situations where maximum persistence is not necessary. Some of the compounds of Formula (I) can be used at very low rates for plant growth modification, but higher rates may also be useful, depending on factors such as the crop being treated, timing of treatment, etc.

The compounds of Formula (I) may be combined with other herbicides and are particularly useful in combination with 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea, the triazines such as 2-chloro-4-(ethylamino)-6-(iso-

propylamino)-s-triazine, the uracils such as 5-bromo-3-sec-butyl-6-methyluracil, N-(phosphonomethyl)glycine, 3-cyclohexyl-1-methyl-6-dimethylamino-s-triazine-2,4-(1H,3H)-dione, N,N-dimethyl-2,2-diphenylacetamide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (and closely related compounds), 4-chloro-2-butynyl-3-chlorophenylcarbamate (Carbyne®), diisopropylthiolcarbamic acid, ester with 2,3-dichloroallyl alcohol (Avadex®), diisopropylthiolcarbamic acid, S-(2,3,3-trichloroallyl) ester (Avadex® BW), ethyl-N-benzoyl-N-(3,4-dichlorophenyl)-2-aminopropionate (Suffix®), 1,2-dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium methyl-sulfate (Avenge®), methyl 2-[4-(2,4-dichlorophenoxy)-phenoxy]-propanoate (Hoelon®), 4-amino-6-tert-butyl-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one (Lexone®), 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea (Lorox®), 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-(4)-3H-one 2,2-dioxide, α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine, 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium ion, monosodium methanearsonate, 2-chloro-2',6'-diethyl-(methoxymethyl)acetanilide, and 1,1-dimethyl-3-(α,α,α -trifluoro-m-tolyl)urea (Cotoran®).

The activity of these compounds was discovered in greenhouse tests. The tests are described below and the data resulting from them are shown below.

25 Test Procedure

Seeds of crabgrass (Digitaria sp.), barnyardgrass (Echinochloa crusgalli), wild oats (Avena fatua), Cassia tora, morningglory (Ipomoea sp.), cocklebur (Xanthium sp.), sorghum, corn, soybean, rice, wheat and nutsedge tubers were planted in a growth medium and treated pre-emergence with the chemicals dissolved in a nonphyto-toxic solvent. At the same time, cotton having five leaves (including cotyledonary ones), bush beans with the third trifoliate leaf expanding, crabgrass with two leaves, barnyardgrass with two leaves, wild oats with

one leaf, cassia with three leaves (including cotyledonary ones), morningglory with four leaves (including cotyledonary ones), cocklebur with four leaves (including cotyledonary ones), sorghum with three leaves, 5 corn with three leaves, soybean with two cotyledonary leaves, rice with two leaves, wheat with one leaf, and nutsedge with three-five leaves were sprayed. Treated plants and controls were maintained in a greenhouse for 16 days, then all species were compared to 10 controls and visually rated for response to treatment.

Ratings for compounds tested by this procedure are recorded in Table A.

0 = no effect

10 = maximum effect

15 C = chlorosis or necrosis

E = emergence inhibition

G = growth retardation

H = formative effects

U = unusual pigmentation

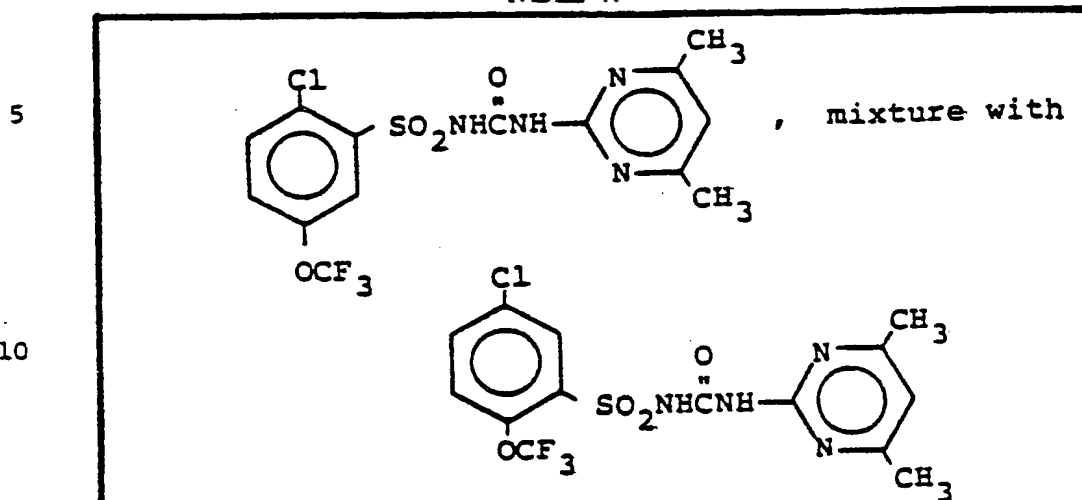
20

25

30

35

TABLE A



15

20

25

30

35

Rate kg/ha	2/5
Bush Bean	9C
Cotton	9C
Morningglory	10C
Cocklebur	9C
Cassia	8C
Nutsedge	9C
Crabgrass	2C 5G
Barnyardgrass	3C 9H
Wild Oats	1C 5G
Wheat	1C
Corn	2C 8H
Soybean	4C 9G
Rice	3C 8G
Sorghum	2C 9G
Morningglory	9G
Cocklebur	9G
Cassia	2C 9G
Nutsedge	10E
Crabgrass	4G
Barnyardgrass	3C 9H
Wild Oats	2C 8G
Wheat	8G
Corn	1U 9G
Soybean	9H
Rice	9H
Sorghum	2C 9H



Table A (continued)

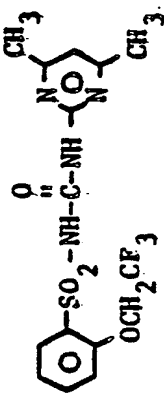
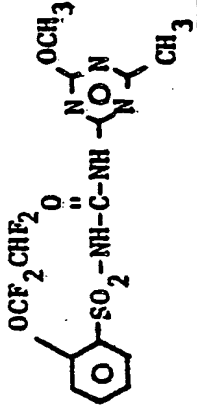
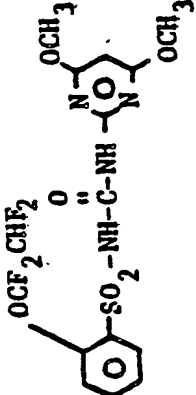
			
kg/ha	0.4	0.4	0.4
POST-EMERGENCE			
BUSHBEAN	9C	9D, 9G, 6Y	9D, 9G, 6Y
COTTON	9C	5C, 9G	5C, 9G
MORNINGGLORY	9C	10C	6C, 9G
COCKLEBUR	9C	9C	9C
CASSIA	9C	9C	5C, 9G
NUTSEDGE	9G	5G	9C
CRABGRASS	9C	0	1C
BARNYARDGRASS	5C, 9H	2G	1C, 2H
WILD OATS	2C, 9G	0	0
WHEAT	1C, 9G	0	0
CORN	5U, 9G	3G	1C
SOYBEAN	5C, 9G	5C, 9G	2C, 9G
RICE	5C, 9G	-	-
SORGHUM	3U, 9G	3G	1C, 7G
PRE-EMERGENCE			
MORNINGGLORY	9G	9G	9G
COCKLEBUR	9H	9G	9G
CASSIA	9G	5C, 9G	9G
NUTSEDGE	10E	0	10E
CRABGRASS	3C, 9G	0	2G
BARNYARDGRASS	9H	2C	2C, 8H
WILD OATS	2C, 9H	0	0
WHEAT	9H	0	0
CORN	9G	1C, 6G	1C, 7G
SOYBEAN	9H	9H	9H
RICE	10E	1C, 7G	8G
SORGHUM	5C, 9H	6G	9H

Table A (continued)

		<chem>CC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NC(=O)Nc2nc(C)cnc2C</chem>	<chem>CC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NC(=O)Nc2nc(C)cnc2C</chem> and/or <chem>CC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NC(=O)Nc2nc(C)cnc2C</chem>	<chem>CC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NC(=O)Nc2nc(C)cnc2C</chem>
	kg/ha	0.4	0.4	
	POST-EMERGENCE			
	BUSHBEAN	9C	3C, 8G, 6Y	
	COTTON	6C, 9G	3C, 9G	
	MORNINGGLORY	10C	9C	
	COCKLEBUR	10C	3C, 9G	
	CASSIA	3C, 8G	0	
	NUTSEDGE	1C, 9G	0	
	CRABGRASS	1C	0	
	BARNYARDGRASS	1C, 4G	0	
	WILD OATS	1C	0	
	WHEAT	1C	0	
	CORN	7H	0	
	SOYBEAN	2C, 9G	2C, 2H, 5G	
	RICE	-	0	
	SORGHUM	2C, 9H	0	
	PRE-EMERGENCE			
	MORNINGGLORY	8G	1C, 7G	
	COCKLEBUR	9G	8H	
	CASSIA	9G	1C	
	NUTSEDGE	10E	0	
	CRABGRASS	0	0	
	BARNYARDGRASS	2C, 8H	4C	
	WILD OATS	9G	0	
	WHEAT	2G	0	
	CORN	9H	1C, 5G	
	SOYBEAN	9H	2H	
	RICE	9H	0	
	SORGHUM	9H	0	



Table A (continued)

5

10

15

20

25

30

35

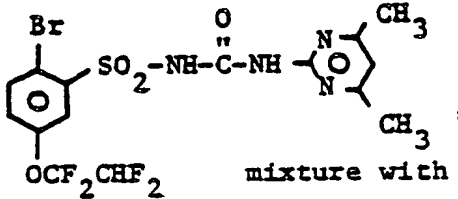
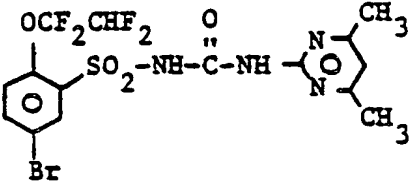
	 mixture with 
kg/ha	0.4
POST-EMERGENCE	
BUSHBEAN	3C, 8G, 6Y
COTTON	3C, 4H, 9G
MORNINGGLORY	10C
COCKLEBUR	10C
CASSIA	1C
NUTSEDGE	1C, 6G
CRABGRASS	4G
BARNYARDGRASS	2G
WILD OATS	2G
WHEAT	3G
CORN	1C, 3G
SOYBEAN	2C, 8G
RICE	1C, 5G
SORGHUM	1C, 4G
PRE-EMERGENCE	
MORNINGGLORY	1C, 7G
COCKLEBUR	9G
CASSIA	8G
NUTSEDGE	3G
CRABGRASS	0
BARNYARDGRASS	0
WILD OATS	0
WHEAT	0
CORN	1C, 6G
SOYBEAN	1C, 4G
RICE	2G
SORGHUM	1C, 3G

Table A (continued)

5

10

15

20

25

30

35

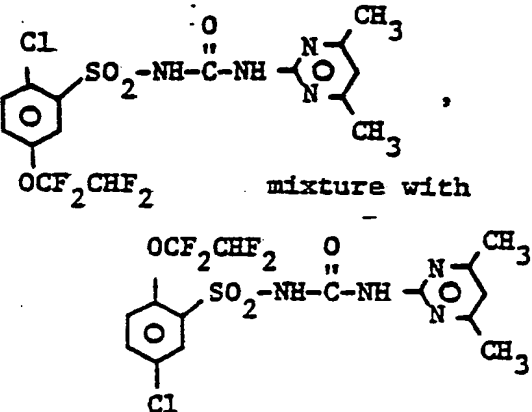
	
kg/ha	0.4
POST-EMERGENCE	
BUSHBEAN	3C, 7G, 6Y
COTTON	4C, 9G
MORNINGGLORY	9C
COCKLEBUR	9C
CASSIA	2C
NUTSEDGE	1C
CRABGRASS	2G
BARNYARDGRASS	1C
WILD OATS	0
WHEAT	0
CORN	3G
SOYBEAN	2C, 8G
RICE	3G
SORGHUM	2G
PRE-EMERGENCE	
MORNINGGLORY	9G
COCKLEBUR	9G
CASSIA	2G
NUTSEDGE	3G
CRABGRASS	0
BARNYARDGRASS	0
WILD OATS	0
WHEAT	0
CORN	1C, 6G
SOYBEAN	1C
RICE	1C, 2G
SORGHUM	1C, 5G

Table A (continued)

5

10

15

20

25

30

35

	<p>mixture with</p>
kg/ha	0.4
POST-EMERGENCE	
BUSHBEAN	2C, 4G
COTTON	2C, 2H
MORNINGGLORY	2C, 8G
COCKLEBUR	2C, 8G
CASSIA	1C
NUTSEDGE	0
CRABGRASS	0
BARNYARDGRASS	0
WILD OATS	0
WHEAT	0
CORN	0
SOYBEAN	1H
RICE	0
SORGHUM	0
PRE-EMERGENCE	
MORNINGGLORY	7G
COCKLEBUR	7G
CASSIA	0
NUTSEDGE	0
CRABGRASS	0
BARNYARDGRASS	1C
WILD OATS	0
WHEAT	0
CORN	1C
SOYBEAN	2G
RICE	2C
SORGHUM	0

Table A (continued)

kg/ha	0.4	0.4	0.4
POST-EMERGENCE			
BUSHBEAN	6C, 9G	4C, 9G, 6Y	10G, 5C
COTTON	5C, 9G	3C, 4H	8G, 3H, 5C
MORNINGGLORY	3C, 9G	2C, 5G	10C
COCKLEBUR	9C	3C, 5G	10C
CASSIA	2C, 6H	1C, 3G	3G
NUTSEDGE	8G	4G	0
CRABGRASS	1C, 5G	2G	0
BARNYARDGRASS	1C, 5H	1C, 5G	0
WILD OATS	5G	0	0
WHEAT	3G	0	0
CORN	0	2G	0
SOYBEAN	9C	1C, 3G	10G, 7C
RICE	6G	3G	0
SORGHUM	1H, 6G	1C, 3G	0
PRE-EMERGENCE			
MORNINGGLORY	8G	7G	8G, 9C
COCKLEBUR	10E	10E	7G, 7C
CASSIA	8G	8G	0
NUTSEDGE	10E	10E	0
CRABGRASS	1C, 7G	3G	0
BARNYARDGRASS	9H	1C, 4G	0
WILD OATS	1C, 7H	2G	0
WHEAT	1C, 6G	2G	0
CORN	9G	1C, 5G	0
SOYBEAN	9H	1H	7G, 5H
RICE	10E	9H	0
SORGHUM	3C, 9H	1C, 6G	0



Table A (continued)

5

10

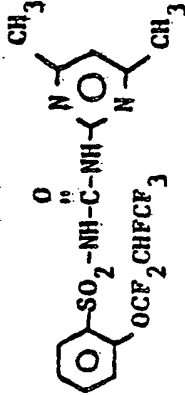
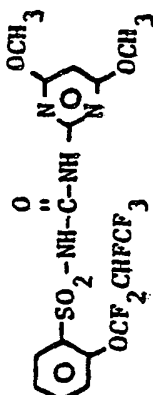
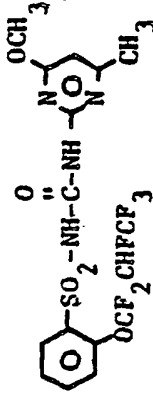
15

20

25

30

35

			
kg/ha	0.4	0.4	0.4
POST-EMERGENCE			
BUSHBEAN	4G, 2C	10G, 3H, 4C	10G, 7C
COTTON	0	6G, 3H, 3C	7G, 3H, 3C
MORNINGGLORY	10G, 7C	10C	10C
COCKLEBUR	7G, 5H	3C	10G, 7C
CASSIA	0	2C	3C
NUTSEDGE	0	0	3G
CRABGRASS	0	0	0
BARNYARDGRASS	0	0	0
WILD OATS	0	0	0
WHEAT	0	0	0
CORN	0	0	0
SOYBEAN	0	10G, 6C	10G, 5C
RICE	0	0	0
SORGHUM	0	0	0
PRE-EMERGENCE			
MORNINGGLORY	0	4G	8G
COCKLEBUR	8G, 9C	5G, 5H	6G, 5H
CASSIA	0	5G	7G
NUTSEDGE	0	3G	8G
CRABGRASS	0	4G	0
BARNYARDGRASS	0	3G	3G
WILD OATS	0	0	0
WHEAT	0	0	0
CORN	0	0	3G
SOYBEAN	0	1C	4G, 3H
RICE	0	3C	3C
SORGHUM	4G, 2H	4G	4G, 3H



Test B

Two plastic bulb pans were filled with fertilized and limed Fallsington silt loam soil. One pan was planted with corn, sorghum, Kentucky bluegrass and several grassy weeds. The other pan was planted with cotton, soybeans, purple nutsedge (Cyperus rotundus), and several broadleaf weeds. The following grassy and broadleaf weeds were planted: crabgrass (Digitaria sanguinalis), barnyardgrass (Echinochloa crusgalli), wild oats (Avena fatua), johnsongrass (Sorghum halepense), dallisgrass (Paspalum dilatatum), giant foxtail (Setaria faberii), cheatgrass (Bromus secalinus), mustard (Brassica arvensis), cocklebur (Xanthium pennsylvanicum), pigweed (Amaranthus retroflexus), morningglory (Ipomoea hederacea), cassia (Cassia tora), teaweed (Sida spinosa), velvetleaf (Abutilon theophrasti), and jimsonweed (Datura stramonium). A 12.5 cm diameter plastic pot was also filled with prepared soil and planted with rice and wheat. Another 12.5 cm pot was planted with sugarbeets. The above four containers were treated preemergence with test compounds within the scope of this invention.

Twenty-eight days after treatment, the plants were evaluated and visually rated for response to the chemical treatments utilizing the rating system described for test A. The data are summarized in Table B. Note that certain compounds are useful as preemergence treatments for weed control in wheat.

TABLE B

5

10

15

20

25

30

35

Cl

OCF₃

SO₂NHCNH

O

CH₃

CH₃

mixture with

Cl

OCF₃

SO₂NHCNH

O

CH₃

CH₃

Rate kg/ha	1/16	1/4
Crabgrass	4G	4G
Barnyardgrass	6G	8G 4C
Sorghum	7G 3H	10C
Wild Oats	4G	6G 3C
Johnsongrass	6G	8G 5C
Dallisgrass	7G	7G
Giant Foxtail	5G	10C
Ky. Bluegrass	7G 5C	9G 9C
Cheatgrass	7G	9C
Corn	8G 5H	8G 5H
Mustard	8G 9C	9G 9C
Cocklebur	8G 5C	9G 8C
Pigweed	-	-
Nutsedge	10E	10E
Morningglory	8G	8G
Cassia	7G	7G
Tea weed	10C	10C
Velvetleaf	9G 8C	10C
Jimsonweed	4G	5G 3C
Soybean	7G 5H	8G 5H
Rice	6G	8G 5C
Wheat	0	2G
Sugarbeets	7G	8G 5C
Cotton	7G 5H	8G

Table B (continued)

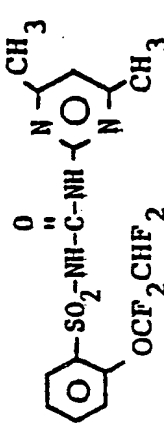
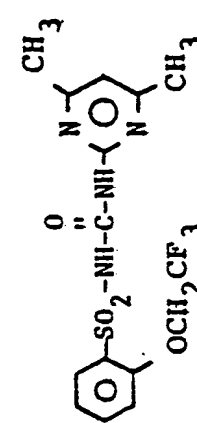
PRE-EMERGENCE ON FALLSINGTON SILT LOAM					
					
	Rate kg/ha	0.06	0.25	0.03	0.12
	Crabgrass	0	0	5G	7G, 3H
	Barnyardgrass	0	2C	8G, 5H	8G, 5H
	Sorghum	6G, 3H	9G, 9C	10C	10E
	Wild Oats	4G	6G	6G	6G
	Johnsongrass	6G, 3H	8G, 3H	7G, 5H	8G, 8H
	Dallisgrass	3G	5G	9G, 5H	9G, 5H
	Giant foxtail	3G	6G	4G	7G, 10H
	Ky. bluegrass	5G	7G, 4C	7G	7G, 3C
	Cheatgrass	5G	7G	5G, 4C	7G, 3H
	Sugarbeets	7G	10C	7G, 3H	7G, 5H
	Corn	3G	8G, 3H	5G, 3H	8G, 7H
	Mustard	10C	10C	9G, 9C	10C
	Cocklebur	-	7G	5G	5G, 2H
	Pigweed	-	-	-	-
	Nutsedge	8G	10E	7G	8G
	Cotton	3G	6G, 2H	7G, 5H	8G
	Morningglory	4G	8G	5G	7G
	Cassia	5G	7G, 5C	8G, 6C	8G, 6C
	Teaweed	-	-	4G	6G, 5C
	Velvetleaf	10C	10C	7G, 5C	10C
	Jimsonweed	0	0	5G, 3C	6G, 5C
	Soybean	6G, 5H	6G, 5H	7G, 5H	7G, 5H
	Rice	6G, 7C	5G, 5C	7G, 5H	10C
	Wheat	5G, 2C	4G, 2C	5G	5G, 2C

Table B (continued)

5

10

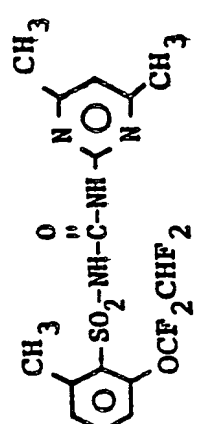
15

20

25

30

35

PRE-EMERGENCE ON FALLSINGTON SILT LOAM		
		
	Rate kg/ha	0.06 0.25
	Crabgrass	0 0
	Barnyardgrass	0 0
	Sorghum	0 5G, 3H
	Wild Oats	0 3G
	Johnsongrass	0 5G, 3H
	Dallisgrass	0 0
	Giant foxtail	0 3G
	Kv. bluegrass	0 4G, 2C
	Cheatgrass	2G 5G, 3C
	Sugarbeets	4G 5G
	Corn	0 0
	Mustard	8G, 3C 8G, 8C
	Cocklebur	0 3H
	Pigweed	- -
	Nutsedge	7G 10E
	Cotton	0 2G
	Morningglory	0 0
	Cassia	0 0
	Tea weed	0 6G
	Velvetleaf	0 2G
	Jimsonweed	0 3G
	Soybean	0 0
	Rice	5G 6G
	Wheat	0 3G

Test C

Purple nutsedge (Cyperus rotundus) tubers were planted about 2 cm deep in Fallsington silt loam soil contained in 10 cm diameter plastic pots. Five tubers were planted in each pot. Compounds of this invention were dissolved in a non-phytotoxic diluent and sprayed at 560 l/ha in four methods of application: soil surface, tuber/soil, soil incorporated, and post-emergence. The soil surface spray consisted of spraying the compound on the surface of the firmed covering soil. The tuber/soil spray consisted of spraying the compound on exposed tubers and subtending soil before adding the untreated covering soil. Soil incorporated treatment consisted of mixing the compound with the covering soil before using it to cover the tubers. The postemergence treatment was sprayed on nutsedge foliage and the surrounding soil surface when nutsedge had emerged and grown to a height of about 12 cm. Pots receiving the postemergence treatment were placed directly in the greenhouse. Pots receiving the other treatments were misted with about 0.3 cm water before being transferred to the greenhouse. Response ratings assessed after four weeks are recorded in Table C based on the same rating system as described in procedure A.

30

35

[illegible]

5

10

15

20

25

30

35

x

Test D

Twenty-five cm diameter plastic pots filled with Fallsington silt loam were planted with soybeans, cotton, alfalfa, corn, rice, wheat, sorghum, velvet-
5 leaf (Abutilon theophrasti), sesbania (Sesbania exaltata), Cassia (Cassia tora), morningglory (Ipomoea hederacea), jimsonweed (Datura stramonium),
cocklebur (Xanthium pennsylvanicum), crabgrass (Digitaria spp.), nutsedge (Cyperus rotundus),
10 barnyardgrass (Echinochloa crusgalli), giant foxtail (Setaria faberii) and wild oats (Avena fatua). Approximately two weeks after planting, the young plants and the soil around them were
sprayed overall with the test chemicals dissolved
15 in a nonphytotoxic solvent. Two weeks after treatment, all species were compared to untreated controls and visually rated for response to treatment. The rating system was as described previously for Test A. The data are presented in Table D. Several of the
20 compounds tested by this procedure are useful for the post-emergence control of weeds in wheat, corn and rice.

25

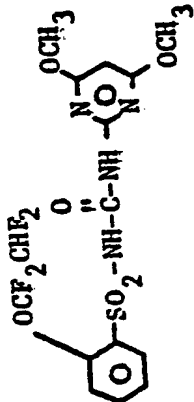
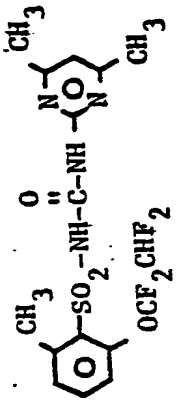
30

35

Table D (continued)

[illegible]

Table D (continued)

				
Rate kg/ha	0.25	0.06	0.25	0.063
Soybeans	10G, 7C	10G, 5C	10G, 7C	10G, 6C
Velvetleaf	9G, 6C	6G, 2C	10G, 9C	10G, 8C
Sesbania	9C	10G, 8C	10G, 7C	10G, 7C
Cassia	10G, 7C	10G, 6C	10G, 8C	10G, 7C
Cotton	10G, 6C	10G, 6C	10G, 6C	8G, 3C
Morningglory	10G, 8C	10G, 9C	10G, 8C	10G, 6C
Alfalfa	7C	4C	5G, 3C	5G, 3C
Jimsonweed	-	-	4G, 3C	0
Cocklebur	10G, 8C	10G, 7C	10G, 7C	9G, 4C
Corn	1G, 1H	0	5G, 3C	2G, 1C
Crabgrass	1G	1G	3G, 1C	0
Rice	1G	0	8G, 2C	6G, 1C
Nutsedge	9G, 1C	8G, 2C	8G, 1C	5G
Barnyardgrass	3G, 1C	4G, 1C	2G, 1C	2G, 1C
Wheat	0	0	5G	2G
Giant Foxtail	-	-	5G, 2C	4G
Wild Oats	1G	0	7G, 1C	4G
Sorghum	4G, 2C	5G, 3C	6G, 2C	4G, 1C

5

15

20

25

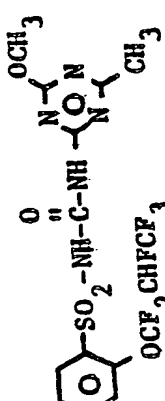
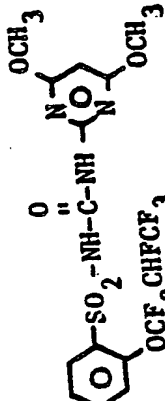
30

35

Table D (continued)

5				
10				
15	Rate kg/ha	0.125	0.031	0.008
	Soybeans	10G,7C	10G,7C	10G,7C
	Velvetleaf	10G,8C	10G,7C	10G,5C
	Sesbania	10C	9C	10G,6C
	Cassia	10G,8C	10G,8C	10G,8C
	Cotton	10G,9C	10G,8C	9G,6C
20	Morningglory	10G,7C	8G,4C	6G
	Alfalfa	7C	6C	6G,2C
	Jimsonweed	9G,4C	6G,3C	6G,2C
	Cocklebur	10G,9C	9G,5C	9G,3C
	Corn	9G,3C	9G,4H	7G,5H
	Crabgrass	8G	7G	2G
	Rice	8G,3C	8G,2C	8G,2C
	Nutsedge	10G	9G,2C	8G,4C
25	Barnyardgrass	10G,6C	10G,6C	8G,2C
	Wheat	9G,3C	7G,2C	2G
	Giant Foxtail	-	-	6G,1C
	Wild Oats	7G	7G,2C	7G,2C
	Sorghum	9G,4C	9G,2C	10G,4C
30				
35				

Table D (continued)

				
Rate kg/ha	0.5	0.125	0.5	0.125
Soybeans	10G.5C	10G.5C	10G.6C	10G.6C
Velvetleaf	10G.7C	9G.4C	10G.7C	10G.6C
Sesbania	10G.7C	10G.6C	9G.5C	9G.4C
Cassia	5G.2C	5G.2C	7G.3C	6G.3C
Cotton	7G.3C	7G.3C	8G.4C	7G.3C
Morningglory	10G.8C	10G.7C	10G.8C	10G.8C
Alfalfa	7G.2C	10G.8C	7G.3C	9G.4C
Jimsonweed	9G.6C	9G.5C	7G.2C	7G
Cocklebur	10G.8C	10G.8C	10G.7C	9G.6C
Corn	0	0	1G	0
Crabgrass	0	0	1G	0
Rice	4G	2G	3G.1C	3G.1C
Nutsedge	6G	6G	8G.2C	7G.1C
Barnyardgrass	1G	1G	1G	0
Wheat	-	0	0	0
Giant Foxtail	0	0	0	0
Wild Oats	0	0	0	0
Sorghum	1G	1G	1G	1G



x

Test E

Fifteen and twenty-five cm diameter plastic pots filled with Fallsington silt loam were planted with corn (Zea mays), cocklebur (Xanthium pennsylvanicum), morningglory (Ipomea hederacea), field bindweed (Convolvulus arvensis), smartweed (Polygonum spp.), jimsonweed (Datura stramonium), lambsquarters (Chenopodium album), cassia (Cassia tora), pigweed (Amaranthus retroflexus), johnsongrass (Sorghum halepense), barnyardgrass (Echinochloa crusgalli), giant foxtail (Setaria faberii), crabgrass (Digitaria spp.) and nutsedge (Cyperus rotundus). Varying from two to three weeks after planting, the young plants and the soil around them were sprayed overall with the test chemicals dissolved in a nonphytotoxic solvent. Two weeks after treatment, all species were compared to untreated controls and visually rated for response to treatment. The rating system was as described previously for Test A. The data are presented in Table E. The compounds tested by this procedure show possible usefulness for post-emergence control of weeds in corn.

25

30

35

Test F

The following table, Table F, is presented to additionally illustrate the biological activity of the compounds of the present invention. The data
5 illustrate the efficacy of the compounds for the control of weeds in rice cultures.

Rice plants 10.5 cm tall were transplanted into paddies containing soil, sprouting barnyardgrass (Echinochloa crusgalli), seeds, sprouting water
10 chestnut (Eleocharis spp.) tubers, arrowhead (Sagittaria latifolia) tubers, and Scirpus mucronatus seeds. The test compound was applied directly into the water, which was maintained at a few centimeters above the soil surface. Ratings (same system as in
15 Table A) were taken on rice four days after application; ratings were taken for all species including rice four weeks after application.

20

25

30

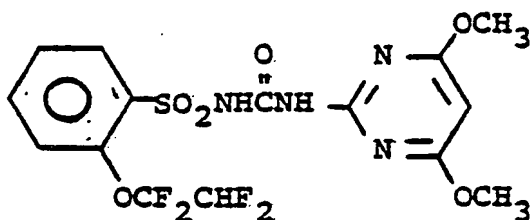
35

x

78

Table F

5



10

	<u>Rate</u> kg/ha	<u>Rice</u> 4 days	<u>Rice</u> 4 wks	<u>Barnyard-</u> <u>grass</u> 4 weeks	<u>Water</u> <u>Chestnut</u> 4 weeks	<u>Arrow-</u> <u>head</u> 4 weeks	<u>Scirpus</u> <u>mucronatus</u> 4 weeks
15	25	0	0	2G	10G	10E	10C
	100	0	0	7G	10G, 5C	10E	10C

20

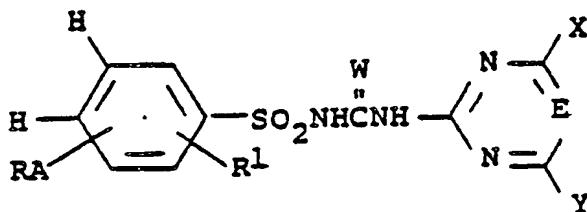
25

30

35

Claims:

1. Compounds of the general formula



and their agriculturally suitable salts,
wherein

W is O or S;

R is CHF_2 , CF_3 , CH_2CF_3 or CF_2CHFG , where G is F, Cl, CF_3 or Br;

A is O or S(O)_n , where n is 0, 1 or 2;

R^1 is H, F, Cl, Br or CH_3 ;

X is CH_3 or OCH_3 ;

Y is CH_3 , OCH_3 , OCH_2CH_3 , $(\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ (where m is 1 or 2), $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, or $\text{OCHR}^2\text{CO}_2\text{R}^3$, where R^2 is H or CH_3 and R^3 is CH_3 or C_2H_5 ; and

E is CH or N.

2. A compound of Claim 1 wherein W is O.

3. A compound of Claim 2 wherein Y is CH_3 or CH_3O .

4. A compound of Claim 3 wherein A is O, S or SO_2 .

5. A compound of Claim 3 or 4 wherein R^1 is H or Cl.

6. 5-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)benzenesulfonamide agriculturally suitable salts thereof.

7. 2-Chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)benzenesulfonamide and agriculturally suitable salts thereof.

8. N-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide and

agriculturally suitable salts thereof.

9. N-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide and agriculturally suitable salts thereof.

10. N-[(4,6-Dimethoxy-pyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide and agriculturally suitable salts thereof.

11. N-[(4-Methoxy-6-methylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)benzenesulfonamide and agriculturally suitable salts thereof.

12. A mixture comprising 5-chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-2-(trifluoromethoxy)benzenesulfonamide or an agriculturally suitable salt thereof and 2-chloro-N-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aminocarbonyl]-5-(trifluoromethoxy)benzenesulfonamide or an agriculturally suitable salt thereof.

13. A composition for the control of undesirable vegetation comprising a herbicide and at least one of (a) a surface-active agent and (b) a solid or liquid diluent characterised in

that said herbicide comprises a compound of any of claims 1-12.

14. A method for the control of undesirable vegetation by applying to the locus of such undesirable vegetation an effective amount of a herbicidal compound characterised in

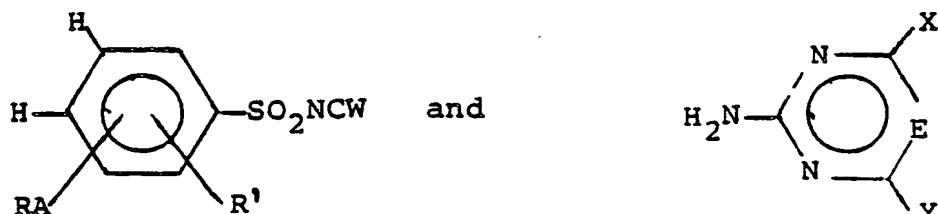
that said herbicidal compound comprises a compound of any of claims 1-12.

15. A method according to claim 14 wherein said undesirable vegetation is controlled in wheat.

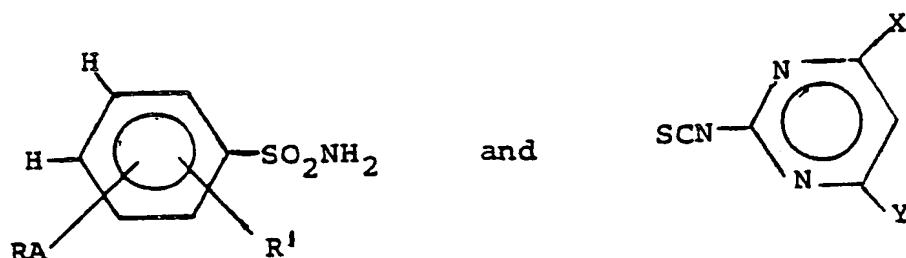
16. A method for regulating the growth of plants by applying to the locus of said plants an effective but substantially non-phytotoxic amount of a plant growth regulant, characterised in

that said plant growth regulant comprises a compound of any of claims 1-12.

17. A method for making a compound of any of claims 1-12 which comprises:
a) reacting together compounds of general formulae

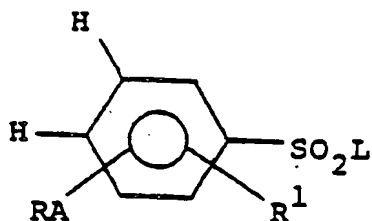


or (b) reacting together compounds of general formulae



wherein W, R, A, R¹, X, Y and E are as defined in claim 1.

18. Compounds of the general formula



R is CF₃, CH₂CF₃ or CF₂CHFG, where G is F, Cl or Br;

A is O or $S(O)_n$, where n is 0, 1 or 2;
 R^1 is H, F, Cl, Br or CH_3 ; and
L is Cl, NH_2 , -NCO or -NCS.

12 **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

21 Application number: **80302536.0**

22 Date of filing: **24.07.80**

51 Int. Cl.³: **A 01 N 47/36**
C 07 D 239/42, C 07 D 239/46
C 07 D 251/16
//C07C143/70, C07C143/78,
C07C143/828, C07C149/44,
C07C147/00, C07C161/04

30 Priority: **26.07.79 US 60869**
30.05.80 US 152021

43 Date of publication of application:
04.02.81 Bulletin 81/5

88 Date of deferred publication of search report: **08.04.81**

84 Designated Contracting States:
BE DE FR GB IT LU NL SE

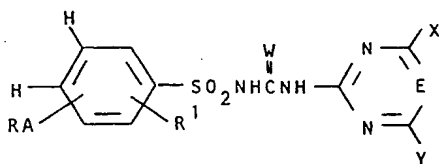
71 Applicant: **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**
Legal Department 1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898(US)

72 Inventor: **Adams, John Benjamin, Jr.**
R. D. 2, Box 40
Auburn Hockessin Delaware 19707(US)

74 Representative: **Hildyard, Edward Martin et al,**
Frank B. Dehn & Co. Imperial House 15-19 Kingsway
London WC2B 6UZ(GB)

54 **Herbicide sulfonamides, preparation and use thereof, compositions containing them, and intermediates thereof.**

57 Compounds of the general formula:



and their agriculturally suitable salts, wherein

W is O or S;

R is CHF₂, CF₃, CH₂CF₃, or CF₂CHFG, where G is F, Cl, CF₃ or Br;

A is 0 or S(O)_n, where n is 0, 1 or 2;

R¹ is H, F, Cl, Br or CH₃;

X is CH₃ or OCH₃;

Y is CH₃, OCH₃, OCH₂CH₃, (CH₂)_mOCH₃ (where m is 1 or 2), OCH₂CH₂OCH₃, or OCHR²CO₂R³, where R² is H or CH₃ and R³ is CH₃ or C₂H₅; and

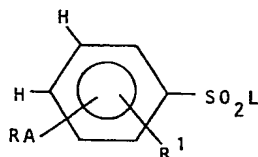
E is CH or N, exhibit potent herbicidal activity.

They are of particular interest for selective weed control in wheat. Some compounds may also exhibit plant growth regulant effects. The compounds can be formulated for agricultural use in conventional manner.

The compounds can be made by reacting the appropri-

ately substituted sulfonyl isocyanate or isothiocyanate with the appropriate 2-aminopyrimidine or 2-aminotriazine; alternatively the appropriately substituted benzenesulfonamide can be reacted with the appropriate 2-isocyanato or 2-isothiocyanato-pyrimidine or -triazine.

Useful as intermediates in these processes are compounds of the general formula



wherein R A and R¹ are as defined above and L is Cl, NH₂, -NCO or -NCS.



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
	EP - A - 0 001 514 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Claims *	1, 13, 17	A 01 N 47/36 C 07 D 239/42 239/46 251/16// C 07 C 143/70 143/78 143/828 149/44 147/00 161/04
	-- EP - A - 0 001 515 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Claims *	1, 13, 17	
	-- DE - A - 2 715 786 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Claims *	1, 13	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.) C 07 D 239/42 239/46 251/16
	----		CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: particularly relevant A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document T: theory or principle underlying the invention E: conflicting application D: document cited in the application L: citation for other reasons &: member of the same patent family, corresponding document
The present search report has been drawn up for all claims.			
Place of search	Date of completion of the search	Examiner	
The Hague	09-10-1980	VAN BIJLEN	



European Patent
Office

CLAIMS INCURRING FEES

The present European patent application comprised at the time of filing more than ten claims.

- ☐ All claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for all claims.
- ☐ Only part of the claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for the first ten claims and for those claims for which claims fees have been paid, namely claims:
- ☐ No claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for the first ten claims.

X LACK OF UNITY OF INVENTION

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirement of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

1. Claims 1-17
2. Claim 18: Intermediates per se.

- ☐ All further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for all claims.
- ☐ Only part of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the inventions in respect of which search fees have been paid, namely claims:
- ☒ None of the further search fees has been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims,

namely claims: 1-17.



CLAIMS INCURRING FEES

The present European patent application comprised at the time of filing more than ten claims.

- ☐ All claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for all claims.
- ☐ Only part of the claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for the first ten claims and for those claims for which claims fees have been paid, namely claims:
- ☐ No claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for the first ten claims.

☒ LACK OF UNITY OF INVENTION

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirement of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

- 1) claims: 1-17
- 2) claims: 18, 19 intermediates per se and their preparation.

- ☐ All further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for all claims.
- ☐ Only part of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the inventions in respect of which search fees have been paid, namely claims:
- ☒ None of the further search fees has been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims, namely claims: 1-17.

